



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

Nenad Vuletić

**BIOACCUMULATION OF TRACE
METALS IN MUSSEL (*Mytilus
galloprovincialis*) FROM MALI STON
BAY**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

Nenad Vuletić

**BIOAKUMULACIJA METALA U
TRAGOVIMA U DAGNJAMA (*Mytilus
galloprovincialis*) IZ MALOSTONSKOG
ZALJEVA**

DOKTORSKI RAD

Mentori: doc. dr.sc. Ivana Ujević, viši zn.sur.
doc. dr.sc. Grozdan Kušpilić, viši

zn.sur.

Zagreb, 2015.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Nenad Vuletić

**BIOACCUMULATION OF TRACE METALS
IN MUSSEL (*Mytilus galloprovincialis*)
FROM MALI STON BAY**

DOCTORAL THESIS

Supervisors: Assist. Prof. Dr. Sc. Ivana Ujević, Senior Research
Associate

Assist. Prof. Dr. Sc. Grozdan Kušpilić, Senior
Research Associate

Zagreb, 2015.

*Ova je disertacija izrađena na Institutu za oceanografiju i ribarstvo u Splitu,
pod vodstvom doc. dr. sc. Ivane Ujević i doc. dr. sc. Grozdana Kušpilića.*

Zahvaljujem

Mentorici dr. sc. Ivani Ujević na odabiru teme, uloženom trudu, dragocjenoj podršci i savjetima tijekom izrade ovog rada.

Mentoru dr. sc. Grozdanu Kušpuliću na podršci i savjetima tijekom izrade ovog rada.

Jeleni Lušić na pruženoj pomoći i korisnim savjetima tijekom rada u laboratoriju.

Prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović i izv. prof. dr. sc. Nives Galić na pažljivom čitanju i korisnim sugestijama koje su omogućile da ovaj rad dobije svoj konačan oblik.

Neizmjereno sam zahvalan svojoj obitelji na bezuvjetnoj ljubavi i podršci.

Sadržaj

| | |
|---|-----------|
| SAŽETAK..... | IX |
| ABSTRACT | X |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. LITERATURNI PREGLED | 5 |
| 2.1. Izvori metala u tragovima i njihov biogeokemijski ciklus u moru | 5 |
| 2.1.1. <i>Kadmij u morskom okolišu</i> | <i>7</i> |
| 2.1.2. <i>Olovo u morskom okolišu</i> | <i>8</i> |
| 2.1.3. <i>Cink u morskom okolišu</i> | <i>9</i> |
| 2.1.4. <i>Krom u morskom okolišu.....</i> | <i>9</i> |
| 2.1.5. <i>Bakar u morskom okolišu</i> | <i>10</i> |
| 2.1.6. <i>Nikal u morskom okolišu</i> | <i>11</i> |
| 2.2. Toksičnost metala u tragovima i mehanizam njihovog djelovanja | 11 |
| 2.2.1. <i>Kadmij.....</i> | <i>12</i> |
| 2.2.2. <i>Olovo</i> | <i>13</i> |
| 2.2.3. <i>Cink</i> | <i>14</i> |
| 2.2.4. <i>Krom.....</i> | <i>14</i> |
| 2.2.5. <i>Bakar</i> | <i>15</i> |
| 2.2.6. <i>Nikal</i> | <i>15</i> |
| 2.3. Bioakumulacija metala u tragovima u morskim beskralježnjacima..... | 16 |
| 2.3.1. <i>Unos metala u tragovima u organizam beskralješnjaka</i> | <i>17</i> |
| 2.3.2. <i>Unutarstanična raspodjela metala u tragovima.....</i> | <i>18</i> |
| 2.3.3. <i>Detoksikacija metala u tragovima.....</i> | <i>18</i> |
| 2.4. Živi organizmi kao biološki indikatori onečišćenja mora metalima u tragovima..... | 20 |
| 2.4.1. <i>Školjkaši kao biološki indikatori onečišćenja mora</i> | <i>20</i> |
| 2.4.2. <i>Dagnja.....</i> | <i>20</i> |
| 2.4.3. <i>Čimbenici koji utječu na ugradnju metala u dagnje</i> | <i>22</i> |
| 2.4.3.1. <i>Biološki čimbenici</i> | <i>22</i> |
| 2.4.3.2. <i>Čimbenici okoliša.....</i> | <i>22</i> |
| 2.5. Dijaretičko trovanje školjkašima (DSP) | 23 |
| 2.5.1. <i>Okadaična kiselina (OA) i njeni analozi</i> | <i>25</i> |
| 2.5.2. <i>Pektenotoksini</i> | <i>27</i> |

| | |
|---|-----------|
| 2.5.3. Jesotoksini | 29 |
| 3. MATERIJALI I METODE..... | 30 |
| 3.1. Područje istraživanja | 30 |
| 3.2. Uzorkovanje..... | 32 |
| 3.3. Određivanje masenih udjela metala u tragovima u tkivu dagnji | 33 |
| 3.3.1. Čišćenje pribora i posuđa | 33 |
| 3.3.2. Priprema uzoraka za analizu | 34 |
| 3.3.3. Elektrotermička atomska apsorpcijska spektroskopija | 35 |
| 3.3.3.1. Atomizacija u plamenu | 36 |
| 3.3.3.2. Elektrotermička atomizacija..... | 37 |
| 3.3.4. Kemikalije..... | 38 |
| 3.3.5. Standardni referentni materijal (SRM) | 39 |
| 3.3.6. Određivanje masenih udjela metala ET AAS metodom..... | 39 |
| 3.3.7. Radni uvjeti u ET AAS..... | 40 |
| 4. REZULTATI..... | 43 |
| 4.1. Prosječni maseni udjeli Cd, Pb, Zn, Cr, Cu i Ni u mekom tkivu dagnji..... | 30 |
| 4.2. Vremenska raspodjela metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša..... | 30 |
| 4.2.1. Vremenska raspodjela kadmija | 48 |
| 4.2.2. Vremenska raspodjela olova | 51 |
| 4.2.3. Vremenska raspodjela cinka..... | 54 |
| 4.2.4. Vremenska raspodjela kroma..... | 57 |
| 4.2.5. Vremenska raspodjela bakra..... | 60 |
| 4.2.6. Vremenska raspodjela nikla | 63 |
| 4.3. Prostorna raspodjela metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša | 66 |
| 4.3.1. Prostorna raspodjela kadmija..... | 67 |
| 4.3.2. Prostorna raspodjela olova..... | 71 |
| 4.3.3. Prostorna raspodjela cinka | 74 |
| 4.3.4. Prostorna raspodjela kroma | 78 |
| 4.3.5. Prostorna raspodjela bakra | 81 |
| 4.3.6. Prostorna raspodjela nikla..... | 85 |
| 5. RASPRAVA | 89 |
| 5.1. Vremenska raspodjela metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša..... | 92 |
| 5.2. Prostorna raspodjela metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša | 96 |
| 5.3. Korelacija sadržaja metala u tragovima s pozitivnim ishodom biološkog testa na DSP toksine u tkivima dagnji | 98 |

| | | |
|----|-------------------------|-----|
| 6. | ZAKLJUČCI..... | 106 |
| 7. | POPIS KRATICA..... | 108 |
| 8. | LITERATURNI IZVORI..... | 109 |
| 9. | ŽIVOTOPIS | 116 |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

BIOAKUMULACIJA METALA U TRAGOVIMA U DAGNJAMA (*Mytilus galloprovincialis*) IZ MALOSTONSKOG ZALJEVA

Nenad Vuletić

Institut za oceanografiju i ribarstvo. Šetalište I. Meštrovića 63, 21000 Split

Određivanje metala u tragovima, morskih biotoksina i drugih opasnih tvari u jestivom tkivu školjkaša važno je za procjenu ekološkog statusa okoliša u kojem žive i zdravstvene ispravnosti školjkaša u cilju zaštite zdravlja ljudi. Cilj ovog rada bio je utvrđivanje pozitivne ili negativne korelacije sadržaja metala u tragovima u tkivima dagnji s pozitivnim rezultatima bioloških testova za određivanje prisustva toksina koji uzrokuju dijaretičko trovanje školjkašima (DSP). U ovom radu izmjereni su maseni udjeli metala u tragovima (Cd, Pb, Zn, Cu, Cr i Ni) koji su se bioakumulirali u tkivu dagnje (*Mytilus galloprovincialis*). Dagnje su prikupljene u periodu od siječnja do lipnja 2011. godine na uzgajalištima u akvatoriju južnog dijela Jadrana. U tom je periodu prilikom provođenja nacionalnog monitoring programa morskih biotoksina, primjenom biološkog testa, ustanovljena prisutnost DSP toksina u ispitivanim dagnjama. Pojava toksičnosti započela je u siječnju 2011. i trajala je do sredine ljeta, s najvećim brojem DSP pozitivnih uzoraka u lipnju. Razlog za pozitivan biološki test mogu biti i druge manje toksične tvari ili tvari koje nisu toksične (cink ili masne kiseline). Dagnja je organizam koji kroz prostornu i vremensku raspodjelu pokazuje promjene u masenim udjelima metala u tragovima zbog čega se često koristi u biomonitoringu.

(116 stranica, 106 slika, 12 tablica, 112 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)
Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: bioakumulacija/ dagnja/ DSP toksini/ metali u tragovima/ prostorna raspodjela/ vremenska raspodjela

Mentori: Dr. sc. Ivana Ujević, viši zn. sur.

Dr. sc. Grozdan Kušpilić, viši zn. sur.

Ocjenitelji: Prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Izv. prof. dr. sc. Nives Galić

Dr. sc. Ivana Ujević, viši zn. sur.

Rad prihvaćen: 29.06.2015.



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

BIOACCUMULATION OF TRACE METALS IN MUSSEL (*Mytilus galloprovincialis*) FROM MALI STON BAY

Nenad Vuletić

Institute of Oceanography and Fisheries. Šetalište I. Meštrovića 63, 21000 Split

The contamination of shellfish with marine biotoxins, trace metals or other contaminants is an ecological, food safety and a human health concern. The goal of the present study was determination of a positive or negative correlation of the content of trace metals (Cd, Pb, Zn, Cu, Cr and Ni) with a positive or negative diarrhetic shellfish poisoning (DSP) bioassay in shellfish tissue. The concentrations of trace metals that were bioaccumulated in the soft tissue of mussel (*Mytilus galloprovincialis*) were measured in this study. Mussels were collected on breeding farms in the Mali Ston Bay from seven sites from January till June 2011. In that period toxicity was recorded in the course of the official analyses of marine biotoxins under the National Monitoring Program. According to the official method for DSP toxins, the mouse bioassay test, positive results for DSP toxins were reported. In some areas, the occurrence of toxicity started in January 2011 and lasted until mid-summer, with a maximum number of DSP positive samples in June. However, other less toxic or non-toxic substances (zinc or fatty acids) can be the cause for a positive bioassay. Mussel is an organism which is able to show spatial and temporal changes in trace metals concentrations and is a suitable candidate to be used in biomonitoring surveys.

(116 pages, 106 figures, 12 tables, 112 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: bioaccumulation/ diarrhetic shellfish poison toxins/ mussel/ spatial distribution/ temporal distribution/ trace metals

Supervisor: Dr. Sc. Ivana Ujević, Research Associate
Dr. Sc. Grozdan Kušpilić, Research Associate

Reviewers: Prof. Dr. Sc. Dubravka Matković-Čalogović
Assoc. Prof. Dr. Sc. Nives Galić

Dr. Sc. Ivana Ujević, Research Associate

Thesis accepted: 29.06.2015.

§ 1. UVOD

More je dio čovjekova okoliša koji ima značajnu ulogu u gospodarstvu, a istovremeno je veoma složen ekosustav koji je pod stalnim utjecajem različitih djelatnosti čovjeka. Obalna su područja u pravilu gusto naseljena. Mnogobrojne ljudske djelatnosti u njima ili izvan njih izravno ili neizravno utječu na poremećaje prirodne ravnoteže, remeteći izmjenu tvari i protok energije između pojedinih dijelova (morska voda, sediment, biljni i životinjski svijet) morskog ekosustava. Opći porast broja stanovnika na Zemlji sve više upućuje na korištenje hrane iz mora. Hrana iz mora nije samo dodatni izvor za prehranu rastućeg broja stanovnika, već je uslijed visokog sadržaja bjelančevina i malog sadržaja masnoća vrlo zdrava.

Porast broja stanovnika, razvoj industrije i drugih gospodarskih djelatnosti u obalnim područjima rezultira značajnim unosom metala u tragovima i ostalih onečišćivača u morski okoliš. Promjene izazvane raznim onečišćivačima štetno djeluju na život u moru, a time i na kvalitetu morskih dobara koje čovjek koristi. Unošenjem metala u tragovima u more dolazi do promjena koje štetno djeluju na život u moru. Metali u tragovima se, na svom putu od unosa u more do sedimenta kao dugoročnog mjesta pohrane, mogu uključiti u hranidbene lance na čijem se kraju nalazi čovjek [1]. Kako bi se omogućilo održivo korištenje morskih dobara i pravovremeno poduzimanje potrebnih mjera zaštite, potrebno je stalno praćenje stanja u moru, osobito u područjima ugroženim ljudskom djelatnošću.

Školjkaši od davnina zauzimaju važno mjesto u prehrani stanovništva u priobalnim krajevima. Tradicija uzgoja školjakaša u Hrvatskoj potječe još iz razdoblja rimske vladavine. Sačuvani su dokumenti Dubrovačke Republike iz 17. stoljeća o dodjeli koncesija na uzgoj školjakaša. Školjke koje se u Hrvatskoj uzgajaju su dagnje (*Mytilus galloprovincialis*) te ostrige ili kamenice (*Ostrea edulis*).

Meso školjakaša sadrži bjelančevine (12-15 %), ugljikohidrate, vitamine (A, B₁, B₂, C, D) te malo masti. Kako se školjkaši jedu sirovi ili tek kratko termički obrađeni, potrebno je voditi računa o njihovoj mikrobiološkoj i kemijskoj ispravnosti [2].

Živi se organizmi, zbog svoje sposobnosti da apsorbiraju i akumuliraju različite onečišćivače vode, već dugo vremena koriste kao biološki indikatori onečišćenja mora [38]. Prednost primjene bioindikatora u odnosu na kemijske metode analize metala u tragovima u

uzorcima morske vode je izravno određivanje koncentracije biološki dostupnih oblika metala u tragovima u morskom okolišu koje su u živim organizmima 10^2 - 10^6 puta veće u odnosu na morsku vodu [3, 4].

Školjkaši roda *Mytilus*, zbog svojih se osobina kao što su široka geografska rasprostranjenost, sjedilački način života, jednostavnost sakupljanja, svojstva akumulacije raznih onečišćivača, uključujući i toksične metale, često koriste kao biološki indikatori onečišćenja obalnog mora metalima u tragovima [5, 6].

Sadržaji metala u tragovima u tkivima dagnji ne ovise isključivo o koncentracijama istih u okolišu, već su kontrolirani nizom fizikalnih, kemijskih i bioloških reakcija [7, 8].

Školjkaši se hrane planktonom procesom filtriranja vode. Tako mogu akumulirati mnoge sastojke kao što su toksini iz planktona ili opasni mikroorganizmi i to često bez promjena u izgledu tijela (mesa). Toksini koji se mogu naći u školjkašima potječu iz fitoplanktona, uglavnom dinoflagelata, koji ih pri određenim okolišnim uvjetima proizvode. Školjkaši filtrirajući morsku vodu akumuliraju toksin i tako postaju potencijalni uzrok trovanja konzumenata. U mnogim se zemljama trovanje školjkašima javlja vrlo rijetko i u nepravilnim vremenskim razmacima. Poznata su četiri oblika trovanja školjkašima:

- dijaretičko trovanje školjkašima (Diarrhetic Shellfish Poisoning – DSP)
- paralitičko trovanje školjkašima (Paralytic Shellfish Poisoning – PSP)
- neurotoksično trovanje školjkašima (Neurotoxic Shellfish Poisoning – NSP)
- amnezijsko trovanje školjkašima (Amnesic Shellfish Poisoning – ASP)

Dijaretičko trovanje školjkašima (DSP) najčešći je oblik trovanja školjkašima. Do trovanja dolazi zbog djelovanja toksina: okadaične kiseline i njenih analoga dinofizistoksina (DTXs), dinofizistoksin-1 (DTX-1), dinofizistoksin-2 (DTX-2), dinofizistoksin-3 (DTX-3), pektenotoksina (PTXs) i jesotoksina (YTXs). Ovi toksini nastaju u fitoplanktonskim vrstama *Dinophysis sp.* i *Prorocentrum sp.* Toksini djeluju na gastrointestinalni sustav i simptomi trovanja javljaju se, ovisno o dozi, nakon 30 minuta do 3 sata od konzumacije. Simptomi trovanja su izražene gastrointestinalne tegobe (mučnina, povraćanje, bolovi u trbuhu, dijareja), glavobolja i groznica. Oporavak je potpun, bez opasnosti po život.

Istraživanje kvalitete uzgojnih dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) kroz službene kontrole zdravstvene ispravnosti školjkaša, obuhvaća analize tri skupine morskih biotoksina: hidrofilnih ASP (Amnesic Shellfish Poisoning), lipofilnih DSP (Diarrhetic Shellfish Poisoning) i hidrofilnih PSP (Paralytic Shellfish Poisoning). DSP toksini, tijekom službenih

kontrola, određivali su se biološkom metodom testiranja na miševima koja je navedena kao službena referentna metoda prema Planu praćenja kakvoće mora i školjkaša na proizvodnim područjima i područjima za ponovno polaganje živih školjkaša (*Narodne Novine* br 13/2013). Razlog pozitivnog ishoda testa, osim lipofilnih biotoksina, može biti povećan sadržaj metala u tragovima u tkivu školjkaša, zbog čega se poduzimaju nepotrebne mjere zabrane konzumacije dagnji. Službene kontrole analiza DSP toksina u dagnjama iz uzgajališta u Malostonskom zaljevu tijekom 2011. godine pokazale su znatan broj pozitivnih testova na DSP toksine.

Povećanje unosa metala u tragovima u morski okoliš evidentira se povećanjem njihovog sadržaja u tkivu dagnji. Dagnje su u znanstvenim istraživanjima zbog svojih obilježja prepoznate kao indikatorska vrsta pri evidenciji onečišćenja okoliša metalima u tragovima. Bioakumulacija metala u tragovima u dagnjama pokazatelj je ekološkog stanja morskog okoliša, a ujedno je i pokazatelj zdravstvene ispravnosti dagnji za prehranu ljudi. Unosu metala u tragovima posebice su izložena ušća i obalna područja, osobito uz velika urbana i industrijska središta. Istraživanja obalnih područja koja uključuju analize metala u školjkašima, važna su za procjenu trenutnog ekološkog stanja obalnog okoliša i za utvrđivanje trendova onečišćenja u određenom prostoru kroz određeno vrijeme, kao i za identificiranje potencijalnih izvora onečišćenja i sprječavanje mogućih incidentnih situacija u budućnosti. U ovisnosti o očekivanim masenim udjelima pojedinog metala u uzorcima dagnji, metali se u razgrađenom uzorku (otopina) analiziraju kvantitativnom analitičkom metodom atomske apsorpcijske spektrometrije primjenom atomizacije u plamenu ili primjenom elektrotermičke atomizacije. Metoda se temelji na Lambert-Beerovom zakonu koji definira odnos apsorpcije zračenja mjerene valne duljine i koncentracije analita (metala) u otopini uzorka. Prikladnost, točnost, preciznost i ponovljivost mjerenja prati se mjerenjem razgrađenih uzoraka standardnog referentnog materijala.

Predložena tema doktorskog rada planira sljedeće ciljeve:

- ustanoviti vremensku i prostornu raspodjelu metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša (lipofilni toksini) u istraživanom obalnom području južnog Jadrana,
- ustanoviti odnos pozitivnog ishoda biološkog testa za određivanje lipofilnih toksina i eventualne povećane bioakumulacije metala u tragovima u mekom tkivu školjkaša,
- očekuje se doprinos razumijevanju raspodjele metala u tragovima u tkivu dagnji koje su bile pozitivne na lipofilne toksine i raspodjele u tkivu dagnji koje nisu bile pozitivne na lipofilne toksine.

Ostvarenje navedenih ciljeva doprinjet će procjeni utjecaja okoliša na akumulaciju metala u tragovima u području istraživanja, trenda akumulacije metala u moru, otkrivanju eventualnih izvora onečišćenja u području širem od područja istraživanja.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Izvori metala u tragovima i njihov biogeokemijski ciklus u moru

Metali poput bakra, kroma, cinka i nikla su esencijalni metali koji sudjeluju u metaboličkim procesima živih organizama. Neesencijalni i toksični već pri vrlo niskim koncentracijama su kadmij, olovo i živa. Intenzivno nakupljanje većine metala, bilo da su esencijalni ili neesencijalni, predstavlja opasnost po ljudsko zdravlje i ima negativan utjecaj na okoliš. Školjkaši akumuliraju različite kemijske onečišćivače iz okoliša, uključujući i metale, a količina akumuliranih onečišćivača najčešće je proporcionalna količini istih u okolišu.

Metali se kontinuirano otpuštaju u biosferu prirodnim procesima kao što su vulkanska aktivnost, erozija stijena, taloženje suspendiranih čestica iz atmosfere ili resuspenzija sedimenta, kao i brojnim aktivnostima čovjeka (rudarstvo, izgaranje goriva industrijski i gradski otpad te poljoprivredne djelatnosti). Doprinos metala u biosferu kao rezultat ljudske aktivnosti teško je razlikovati od vrlo značajnog prirodnog doprinosa. Atmosferski i riječni doprinos, direktno ispuštanje industrijskog otpada i kanalizacije neki su od najvažnijih načina antropogenog onečišćenja morskog okoliša metalima u tragovima. Pojedini se metali unose u morski okoliš uglavnom iz atmosfere, kao što je unos olova otpadnim plinovima iz industrijskih pogona i automobila i takav je unos znatno veći od prirodnog unosa. Neki se metali u morski okoliš unose izmjenom plinova na površini mora, česticama prašine koje se izdvajaju iz zračnog stupca djelovanjem kiša. Rijeke imaju značajan doprinos u unosu metala u morski okoliš. Metali koji se unose u morski okoliš ovise o naslagama metalnih ruda u riječnom području kao i o otpadnim ispuštanjima koja ulaze u rijeke dok one prolaze kroz urbana područja. Globalna emisija metala u atmosferu (u tisućama tona na godinu) prirodnim doprinosima je procijenjena na: Ni - 26; Pb - 19; Cu - 19; Zn - 4; Cd - 10, dok je antropogeni doprinos procijenjen na: Pb - 450; Zn - 320; Ni - 47; Cu - 56; Cd - 7,5. Iz ovih je vrijednosti očito da su olovo, cink, nikal i bakar najzastupljeniji onečišćivači okoliša antropogenim aktivnostima [9, 10, 11].

Metali u tragovima česti su onečišćivači morskih sustava. Zbog svoje toksičnosti i sklonosti akumulacije u ekosustavu štetni su za žive organizme. U atmosferi se zadržavaju nekoliko tjedana, u vodi se zadržavaju mjesecima i godinama, a u morskom sedimentu i do 10^8 godina [12]. Zbog niskih masenih udjela u kojima se javljaju nazivaju se metali u tragovima i predstavljaju mikrokonstituente morske vode (elemente kojih ima manje od 1 mg kg^{-1} morske vode). Njihovi niski maseni udjeli u morskoj vodi kontrolirani su nizom kemijskih reakcija kao što su adsorpcija na aktivne površine (Fe(III) okside, Mn-okside, minerale, glinu, organsku tvar), precipitacija ili ugradnja u biogene čestice [1, 12, 13]. Otopljeni spojevi metala u tragovima predstavljaju značajan prijelazni oblik između morske vode i ostalih dijelova morskog okoliša (morski organizmi, sediment, suspendirana tvar i dr.) [12]. Topljivost, pokretljivost i biološka iskoristivost metala vezanih za sediment može se povećati smanjenjem pH, povećanjem koncentracija soli te povećanjem prirodnih i umjetnih kompleksirajućih agensa koji mogu stvoriti topljive metalne komplekse [14]. Domoićna kiselina (spada u ASP skupinu toksina) je trikarboksilna aminokiselina koja ima ulogu kompleksirajuće tvari za metale, a sa željezom tvori kompleks strukturom sličan kompleksu željeza s mugineinskom kiselinom kod kopnenih biljaka, a takve komplekse željeza korijenov sustav biljaka specifičnim membranskim transporterima prenosi preko stanične membrane [15].

Današnji kemijski sastav morske vode posljedica je uspostavljanja dinamičke ravnoteže između atmosfere, litosfere i hidrosfere. Ravnotežni procesi izmjene tvari na granicama ovih faza, koji tvore globalni biogeokemijski ciklus, uvjetovali su da se kemijski sastav morske vode nije značajno promijenio u proteklih 600 milijuna godina [1].

Na žalost, čovjek je svojim djelovanjem uzrokovao promjene u biogeokemijskom ciklusu nekih sastojaka morske vode. Razvoj industrije i porast broja stanovnika na Zemlji doveli su do stvaranja velike količine otpadnog materijala koji preko atmosfere i rijeka većim dijelom dopijeva u more. Zajedno s ostalim onečišćivačima i metali se na taj se način unose u more te se povećavaju njihove količine u morskom ekosustavu [1, 13].

Procesi kojima metali u tragovima dopijevaju u more su: [1]

- kopneni doprinosi; uključuju dotok putem rijeka te erozijom obala uslijed aktivnosti valova i glečera,
- dubinski doprinosi; uključuju otpuštanje metala uslijed podvodne vulkanske aktivnosti i metale koji se odjeljuju od čestica sedimenta kemijskim procesima,

- priobalni doprinosi; uključuju dotok putem atmosfere i plutajućih ledenjaka,
- antropogeni doprinosi; odraz su industrijalizacije. Do onečišćenja morske vode metalima u tragovima dolazi uslijed ljudske aktivnosti, odnosno neadekvatno riješenih sustava za obradu i odvod otpadnih voda, industrijskih ispušnih plinova ili direktnog odlaganja različitog otpada u morsku vodu.

2.1.1. Kadmij u morskom okolišu

Kadmij se u prirodi i u živim organizmima javlja isključivo kao Cd(II). Po kemijskim svojstvima kadmij je sličan cinku. U okoliš dopijeva iz prirodnih izvora (vulkani, šumski požari, stijene), i djelovanjem čovjeka (odlaganje otpada, spaljivanje ugljena, proizvodnja željeza, čelika i fosfatnih gnojiva). U litosferi je pravilno raspodijeljen, s prosječnim koncentracijama od 0,1 - 0,3 mg kg⁻¹ u stijenama i 0,2 - 0,8 mg kg⁻¹ u tlima [16].

Kadmij u morsku vodu može dospjeti taloženjem iz atmosfere ili vodenim tokovima. Priobalni doprinos putem atmosfere glavni je način unosa kadmija u mora i oceane [13]. Kadmij se iz atmosfere u more prenosi uglavnom u partikularnom obliku, a nešto manje otopljen u kiši ili snijegu. U riječne tokove kadmij dopijeva nošen procjednim vodama sa onečišćenih poljoprivrednih površina, industrijskim otpadnim vodama, podzemnim vodama, gradskim otpadnim vodama te atmosferskim taloženjem čestica. Do mora se prenosi bilo u partikularnom ili otopljenom obliku, što ovisi o hidrografskim značajkama rijeke, izvorima onečišćenja i nizu lokalnih čimbenika. Kao rezultat doprinosa rijekama koncentracije kadmija su povećane u priobalnoj morskoj vodi i sedimentima, a smanjuju se udaljavanjem od obale [18].

Maseni udjeli kadmija u sedimentima Mediterana, ovisno o mjestu uzorkovanja i načinu ekstrakcije kadmija, pokrivaju vrlo široko područje vrijednosti (0,02 - 64,00 mg kg⁻¹) [18, 19].

Maseni udjeli kadmija u sedimentima Jadranskog mora također ovise o udaljenosti od potencijalnog izvora onečišćenja, a vrijednosti istih se kreću u rasponu od 0,06 do 0,904 mg kg⁻¹ [20, 21].

2.1.2. Olovo u morskom okolišu

Olovo je vrlo rašireno u stijenama i tlima Zemljine kore, s prosječnim masenim udjelom 12 - 20 mg kg⁻¹ [22]. Olovo je jedan od prvih metala koje je čovjek obrađivao, a danas se komercijalno dobiva obradom ruda koje sadrže olovo u obliku PbS, PbSO₄ i PbCO₃. Svi dijelovi složenih procesa dobivanja, prerade i recikliranja olova važan su izvor onečišćenja atmosfere i vodenih tokova ovim metalom. Dodatni izvor onečišćenja okoliša je izgaranje fosilnih goriva, posebno ugljena, i spaljivanje gradskog otpada. Izgaranje benzina s alkil-olovnim dodacima dugo je vremena bilo glavni izvor atmosferskog olova [17].

Olovo u morsku vodu najvećim dijelom dopijeva iz atmosfere u obliku kiše ili aerosola [23, 24]. Prema Duce i sur [25] atmosferskim putem u oceane dopije oko 8,91·10⁴ t olova godišnje.

Masene koncentracije olova u rijekama iz neonečišćenih područja kreću se u rasponu od 1 do 55 µg dm⁻³, a iz naseljenih područja od 0,5 do 180 µg dm⁻³. Gradske otpadne vode mogu sadržavati 100 - 12 000 µg dm⁻³ olova [22]. Prema procjenama ukupni riječni doprinos olova u more iznosi oko 2,4·10⁵ t godišnje, od čega oko 2,07·10³ t otpada na otopljeno olovo [25].

Analize uzoraka morske vode su pokazale da su koncentracije olova najveće u gornjem sloju mora, najvjerojatnije zahvaljujući atmosferskom doprinosu, i postupno se smanjuju s dubinom. Masene koncentracije olova u površinskom sloju otvorenog oceana iznose oko 13 ng dm⁻³, dok dubinski slojevi sadrže 1 - 2 ng dm⁻³ olova [26]. Utjecaj atmosferskog olova je osobito značajan u naseljenim područjima, poluzatvorenim bazenima i rubnim morima. Masene se koncentracije olova u Mediteranu kreću u rasponu od 1,8 - 140 ng dm⁻³ na otvorenom moru, dok se u obalnim područjima kreću u rasponu vrijednosti od 0,016 - 20,5 µg dm⁻³ [18, 19].

Maseni udjeli olova u sedimentima Jadranskog mora smanjuju se od visokih vrijednosti u ušćima (ušće rijeke Krke kod Šibenika, 116 mg kg⁻¹) prema otvorenom moru (6,12 mg kg⁻¹) [27, 28, 29].

2.1.3. Cink u morskom okolišu

Cink u morsku vodu dopijeva prirodnim i antropogenim doprinosima. Najvažnije cinkove rude su cinkov sulfid (sfalerit i vurcit) iz kojih se cink komercijalno dobiva, te cinkov oksid i cinkov karbonat. Cink se najviše koristi u proizvodnji nekorodirajućih legura i mjedi te u galvanizaciji produkata željeza i čelika. Cinkov oksid koristi se u pripravi bijelih pigmenata kod obrade gume i papira. Cinkov sulfat se koristi kao sastavni dio fungicida te se dodaje direktno u tlo za sprječavanje nedostatka cinka u istom [30].

Ukupno godišnje ispuštanje cinka u okoliš iznosi 8,8 tona od čega je 96 % rezultat ljudskih aktivnosti. Glavni antropogeni izvori uključuju procese taljenja i obrade ruda pri čemu se velika količina cinka otpušta u atmosferu, kućanski i industrijski otpad, izgaranje fosilnih goriva i krutog otapada, korozija cinkovih legura i galvaniziranih površina te erozija poljoprivrednih površina [30].

Najveći dio cinka unesenog u morski okoliš vremenom se odijeli u obliku sedimenta. Oslobođanje cinka iz sedimenta je povećano pri određenim okolišnim uvjetima kao što su velika količina otopljenog kisika, niska slanost i niski pH. Otopljeni cink javlja u formi $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iona te različitih anorganskih i organskih kompleksa [30].

Analize uzoraka morske vode su pokazale da su maseni udjeli cinka najveći u obalnom području gdje se vrijednosti kreću od $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ do $0,007 \text{ mg kg}^{-1}$ u neonečišćenim morima dok u onečišćenim morima maseni udjeli cinka mogu iznositi i $0,134 \text{ mg kg}^{-1}$. Maseni udjeli cinka u površinskom sloju otvorenog oceana iznose od 2 ng kg^{-1} do $0,1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, dok dubinski slojevi sadrže $0,6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ cinka [30].

Maseni udjeli cinka u sedimentima Jadranskog mora kreću se u rasponu od 17 do 211 mg kg^{-1} [20].

2.1.4. Krom u morskom okolišu

Krom (s njegovim spojevima) utječe na ljude trojako: kao vrlo važna sirovina, kao toksična tvar i kao esencijalni element. U prirodi se javlja gotovo isključivo kao kromit (FeCr_2O_4) [31].

Krom u morsku vodu dospijeva trošenjem mineralnih ruda, riječnim i atmosferskim doprinosom. Molalni udio kroma u otvorenoj morskoj vodi kreće se u rasponu od 2 do 5 mmol kg⁻¹. Ponašanje kroma u morskom okolišu uvjetovano je postojanjem dva oksidacijska stanja vrlo različitih svojstava. Cr(III) ima veliki afinitet za suspendiranu tvar na koju se adsorbira u vodenom stupcu i u sedimentu. Cr(VI), termodinamički stabilnija forma u morskoj vodi, je dominantna specija. Redoks reakcije između Cr(III) i Cr(VI) su moguće u morskom okolišu, a ovise o pH, koncentraciji Cr(VI) i količini otopljene organske tvari. Prisutnost i važnost organski vezanih specija kroma ovise o količini organske tvari prisutne u morskoj vodi. Humusne kiseline i druge organske kiseline najvjerojatniji su kompleksirajući agensi za krom kao i za mnoge druge metale u tragovima [31].

2.1.5. Bakar u morskom okolišu

Bakar je široko rasprostranjen metal u prirodi. Najvažniji minerali bakra su sulfidi: halkopirit (CuFeS₂) i halkocit (Cu₂S), karbonati: azurit (Cu(CO₃)₂(OH)₂) i malahit Cu₂CO₃(OH)₂ i oksid kuprit (Cu₂O). Povijest korištenja bakra stara je gotovo kao i ljudska civilizacija. Trenutno bakar ima veliku upotrebu u industriji, agrikulturi i domaćinstvu. Zbog vrlo široke uporabe bakar je jedan od najčešćih onečišćivača okoliša. U morski okoliš dospijeva prirodnim putem (trošenje minerala i stijena, vulkanske aktivnosti i podvodni termalni izvori). Ukupni unos bakra u atmosferu procenjen je na oko 100 000 tona na godinu od čega se 10 000 tona odlaze u oceane i mora. Bakar u morski okoliš dospijeva i direktnim odlaganjem krutog otpada. Oko 17 000 tona bakra u formi krutog otpada se godišnje odlaze u oceane. U onečišćenju morskog okoliša bakrom značajan utjecaj imaju i industrijski, gradski i agrikulturni ispusti. U morskoj se vodi bakar pojavljuje u dva oksidacijska stanja Cu(I) i Cu(II), u formi slobodnih (hidratiziranih) iona te anorganskih i organskih kompleksa. Od svih metala u tragovima bakar tvori najstabilnije komplekse s organskim ligandima. Koncentracija bakra u morskoj vodi varira u rasponu od 5 do 29 ng dm⁻³. Ovaj raspon u koncentracijama bakra u morskoj vodi ukazuje na velik utjecaj antropogenog unosa bakra u morski okoliš [32, 33].

Maseni udjeli bakra u sedimentima Jadranskog mora kreću se u rasponu od 8,31 - 74,88 mg kg⁻¹ [20].

2.1.6. Nikal u morskom okolišu

Nikal je široko rasprostranjen metal u okolišu i nalazi se u gotovo sto minerala. Najvažnije oksidacijsko stanje u kojem se pojavljuje je Ni(II). Nikal i njegovi spojevi imaju industrijsku i komercijalnu upotrebu. Uglavnom se koristi u proizvodnji nehrđajućeg čelika i drugih legura nikla s visokom otpornosti na koroziju. Nikal ima široku upotrebu u metalurgiji (za elektroplatanje galvanizacijom – poniklavanje), u kombinaciji s bakrom ili kadmijem za izradu baterija, legure nikla se koriste u kemijskoj i prehrambenoj industriji za izradu instrumenata i osjetljivih dijelova strojeva. Spojevi nikla od najveće komercijalne važnosti su klorid, sulfat, nitrat, karbonat, hidroksid, acetat i oksid. U okoliš ulazi iz prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni izvori nikla u atmosferi su vjetrom nanesena prašina, nastala trošenjem stijena i tla, vulkanske aktivnosti i šumski požari. U atmosferu ulazi i sagorijevanjem ugljena i goriva te spaljivanjem otpada [34].

Nikal u morsku vodu dopiše atmosferskim doprinosom te otpadnim vodama iz domaćinstva. Lako se akumulira u živim organizmima, posebno u fitoplanktonu i vodenim biljkama koji su osjetljivi bioindikator zagađenja vode niklom. Može se istaložiti u obliku sedimenta procesima precipitacije, kompleksacije i adsorpcije na čestice gline [34]. U morskoj je vodi prisutan u koncentraciji 0,1 - 0,5 µg dm⁻³ [35].

2.2. Toksičnost metala u tragovima i mehanizam njihovog djelovanja

Neki su metali u tragovima neophodni za život organizma, nazivaju se esencijalnim, a djeluju kao katalizatori koji potiču enzimsku aktivnost (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr). Metali poput Cu, Mn, Cr, Co i Fe su esencijalni, ali mogu biti i toksični pri visokim koncentracijama. Metali za koje nije dokazano da imaju bilo kakvu metaboličku funkciju, nazivaju se neesencijalni, nisu neophodni za život te su toksični za žive organizme i pri vrlo niskim koncentracijama (Pb, Hg, Cd) [1, 13, 36].

Ovisno o količini većina metala utječe na više sustava u organizmu dok u minimalnim količinama svaki metal utječe na specifični organ ili tkivo. Određeni metali mogu stvarati

organometalne spojeve čija se toksična svojstva razlikuju od onih koje isti metal ima u anorganskom obliku [37].

- DJELOVANJE METALA NA STANIČNU MEMBRANU

Metalni ioni se vežu za ionizirane funkcionalne skupine (-OH, -COOH, -SH, -NH₂) na membrani stanice pri čemu stvaraju relativno nestabilne komplekse. Vezivanje metalnih kationa na funkcionalne skupine izaziva promjene u propusnosti membrane, raspodjeli iona na membrani, promjene membranskog potencijala, blokiranje aktivnog transporta i kompletno razaranje membranske strukture [38].

- DJELOVANJE METALA NA MEMBRANSKE ENZIMSKE SUSTAVE

Vezivanjem metala na brojne funkcionalne skupine na staničnoj membrani dolazi do smanjenja aktivnosti pojedinih enzima te do inaktivacije raznih enzimskih sustava. Toksični neesencijalni metali zamjenjuju esencijalne (kadmij inhibira funkcije enzima kojima je potrebno prisustvo cinka i bakra) [38].

- INTERFERENCIJA METALA UNUTAR STANICE

Metalni ioni unutar stanice mogu reagirati s membranskim funkcionalnim skupinama organela. Kadmij se veže na membrane mitohondrija i ometa sintezu ATP-a. Olovo inhibira mnoge enzime uključene u biosintezu porfirina, inhibira sintezu hemoglobina te stvaranje citokroma [38].

2.2.1. Kadmij

U organizam dospijeva inhalacijom ili ingestijom. Apsorpcija kadmija iz probavnog sustava iznosi oko 5-8%. Namirnice u kojima se nalazi kadmij su povrće, voće, iznutrice, školjkaši, žitarice (riža). U čovjeka nema dokazanu funkciju. Kadmij je metal visokog stupnja toksičnosti i dugog biološkog vremena poluraspada (~ 20 godina). Toksin je koji se akumulira pa se nalazi na popisu među 10 najopasnijih onečišćivača na listi Programa zaštite okoliša Ujedinjenih naroda [2, 37, 39, 40].

Kadmij remeti sintezu nukleinskih kiselina i oksidativnu fosforilaciju. Inhibitor je mnogih enzima u organizmu ([PEP] karboksilaza, lipaza, invertaza...) procesom vezivanja na -SH skupine molekula enzima. Toksičnost se očituje u njegovu oponašanju esencijalnih

elemenata (Zn, Cu, Fe, Se). Utječe na metabolizam kalcija. Predloženi mehanizam za smanjenu apsorpciju kalcija pod utjecajem kadmija je inhibicija aktivnosti vitamina D u kori bubrega. Unosom kadmija u organizam potiče se proizvodnja proteina metalotioneina bogatih aminokiselinom cisteinom. Sumporovi atomi iz cisteina privlače kadmij tako da se 7 atoma kadmija veže za svaku molekulu proteina. Protein prenosi kadmij do bubrega kako bi ga se tijelo oslobodilo, međutim kadmij se tako čvrsto veže (700 puta jače od Zn) da se tamo i zadržava. U bubrezima se stvara kompleks kadmij-metalotionein male molekulske mase, koji ne predstavlja značajnu opasnost, ali s vremenom se povećava njegova koncentracija pa postaje izrazito toksičan. Kadmij se akumulira u bubrezima, jetri, koštanoj i mišićnoj tkivu. Gubitak putem urina glavni je put izlučivanja kadmija [2, 37, 39, 40].

2.2.2. Olovo

Toksičnost olovnih spojeva ovisi o njihovoj topljivosti u tjelesnim tekućinama i o veličini njihovih čestica. Najtoksičniji je olovov(II) karbonat, a nakon njega slijede oksidi. Olovo nije sastavni dio organizma niti je potreban u ijednom procesu u organizmu. U organizam dospijeva uglavnom preko profesionalne izloženosti (inhalacijom), dok neprofesionalno može ući ingestijom. U tragovima se nalazi u gotovo svakoj hrani i piću. Smatra se da svaka osoba svakodnevno u organizam unese 300 µg olova od čega se oko 10% apsorbira. Olovo uneseno u ljudski organizam uglavnom (oko 95 %) se veže za eritrocite, a ostali dio na proteine plazme. Putem krvi dolazi u sva tkiva, osobito u bubrege, jetru i živčani sustav. Olovo uneseno u organizam ugrađuje se u kosti u obliku olovnog fosfata. Vrlo se sporo izlučuje iz organizma u bubrezima. Od sveukupne količine olova unesenog u organizam dnevno se urinom izlučuje svega 0,02% [2, 37, 39, 40].

Toksični učinci olova proizlaze iz njegovih interakcija s enzimima koji su ovisni o prisustvu slobodnih sulfhidrilnih (-SH) skupina s kojima stvara merkaptide pa te skupine enzimi više ne mogu rabiti (lipoamid-dehidrogenaza). Olovo ometa sintezu hema djelujući inhibitorno na tri enzima koja sadrže -SH skupine: sintetaza delta amino levulinske kiseline (DALK), dehidrataza DALK i hem-sintetaza. U koštanoj srži zbiva se jaka proliferacija eritropoijaze pa se odnos mijelopoijetskih stanica prema eritropoijatskim stanicama mijenja tako da umjesto normalnog omjera 3:1 omjer bude 2:1 ili čak 1:1. Događaju se promjene u citoplazmi i u jezgri eritroblasta. U citoplazmi se stvaraju bazofilne punktacije koje slične na

finu mrežicu u čijim šupljinama ne dolazi do sinteze hemoglobina. Ta se mrežica kasnije pokida, a od nje zaostaju samo manje ili krupnije točkice. Inhibicija hem-sintetaze (ferokatalaze) pod djelovanjem olova rezultira prisustvom neuporabljene željeza (eritroblasti sadrže grudice ili zrnca tog željeza – sideroblasti). Zbog oštećene sinteze hemoglobina dolazi do anemije (“olovna anemija”) [2, 37, 39, 40].

2.2.3. Cink

Cink je prisutan u tkivima biljaka i životinja. Iznimno je važan esencijalni metal, uključen u strukturu i funkciju staničnih membrana te aktivnost više od 200 različitih enzima koji u tijelu reguliraju rast, razvoj, plodnost i dugovječnost. Sastavni je dio enzima iz svih šest skupina (oksidoreduktaza, transferaza, hidrolaza, liaza, izomeraza, ligaza). Primarno djeluje na enzime koji reguliraju biosintezu RNA i DNA. Pokazuje zaštitni učinak na jetru tako što sprječava lipidnu peroksidaciju te stabilizira membrane lizosoma, potpomaže neurotransmisiju, prolongira kontrakcije mišića, povećava afinitet mioglobina prema kisiku te je neophodan za rast i diferencijaciju mišićnih vlakana. Dnevne potrebe za cinkom su od 15 do 25 mg. Hrana bogata cinkom uključuje crveno meso, mlijeko, žumanjak jajeta, školjkaše, jetru, leću, grašak, grah i rižu. U ljudskom organizmu nalazi se 2 - 4 g cinka (mozak, mišići, kosti, jetra, bubrezi, prostata). Ako se ne unose dovoljne količine usporava se rast, razvoj i spolno sazrijevanje. Nedostatak cinka u organizmu pojačava apsorpciju i taloženje toksičnih metala (Cd i Pb), a može izazvati kronične bolesti bubrega i crijeva te lezije na koži i očima [2, 37, 39, 40].

2.2.4. Krom

Krom je esencijalni metal za čovjeka i životinje. Cr(III) sudjeluje u metabolizmu masnih kiselina i u metabolizmu inzulina. Aktivni je dio faktora tolerancije glukoze (glucose tolerance factor – GTF) koji povećava učinkovitost inzulina. Biološki aktivan oblik kroma je kompleks sastavljen od kroma, nikotinske kiseline i aminokiselina (glicin, cistein, glutaminska kiselina). Nedostatak Cr(III) u organizmu može povisiti šećer u krvi, trigliceride, kolesterol i rizik od dijabetesa i bolesti srca [2, 37, 39, 40].

Toksični učinci uglavnom se odnose na spojeve Cr(VI) koji su dobro topljivi pa isti može prolaziti kroz negativno nabijene stanične membrane. Unos visokih koncentracija kroma je toksičan. Cr(VI) je toksičniji od Cr(III) i bolje se apsorbira (posebno u respiracijskom sustavu). U organizmu se reducira do Cr(III) pa djeluje kao snažno oksidacijsko sredstvo te uzrokuje oštećenja na jetri, bubrezima i krvnim stanicama (hemoliza). Cr(III) je u tragovima bezopasan, a iznad $3,3 \text{ mg kg}^{-1}$ je toksičan jer uzrokuje oštećenja na DNA. Kancerogeni i mutageni učinci kroma su poznati [2, 37, 39, 40].

2.2.5. Bakar

Esencijalni je metal u tragovima nužan za zdravlje i funkcioniranje organa i metaboličkih procesa. Sastavni je dio različitih proteina i metaloenzima (citokrom c-oksidaža, superoksid-dismutaza). Nužan je za održavanje koštanog i vezivnog tkiva, mozga i srca. Sudjeluje u nastanku eritrocita, u apsorpciji i iskorištenju željeza, metabolizmu kolesterola i glukoze. Pomanjkanje uzrokuje osteoporoza i osteoartritis, bolesti krvožilnog sustava te oštećenja na koštanom i vezivnom tkivu. Najviše bakra ima u hrani bogatoj bjelanjčevinama, u svim vrstama mesa i iznutrica te u namirnicama iz mora (školjkaši i riba). Visoke koncentracije bakra u organizmu mogu nastati usljed Wilsonove bolesti – metaboličkog poremećaja koja uzrokuje nemogućnost izlučivanja bakra te se on prekomjerno taloži prvenstveno u jetri i mozgu. Ako je prisutan u suvišku, može istisnuti željezo i cink jer zamjenjuje te metale na njihovim aktivnim mjestima u enzimima. Smrtonosna doza je 10 g po kg tjelesne mase. Organski i anorganski kompleksi bakra manje su toksični od ionskog Cu(II) (sulfat i acetat izrazito su toksični). Simptomi trovanja su povraćanje, povraćanje krvi, niski krvni tlak, a dugotrajno uzrokuje oštećenja na jetri i bubrezima [2, 37, 39, 40].

2.2.6. Nikal

Esencijalni je metal za više životinjskih vrsta. Nedostatak nikla utječe na metabolizam glukoze. Procijenjeno je da odrasli čovjek dnevno hranom unese 100-300 μg nikla. Peroralno unesen nikal slabo se apsorbira iz probavnog sustava (1-5 %). U plazmi se veže za serumske albumine, za aminokiseline i polipeptide i tako se prenosi. Najviša mu se koncentracija

postize u kostima, a nešto manja u plućima, bubrezima, jetri i srcu. Stvara komplekse s DNA i RNA pa se pretpostavlja da pridonosi stabilizaciji makromolekulskog ustroja nukleinskih kiselina. Soli nikla vrlo su toksične. Trovanje niklom najčešće uzrokuje niklov karbonil ($\text{Ni}(\text{CO})_4$). To je bezbojna, nestabilna lako hlapljiva tekućina i jedan od najopasnijih industrijskih plinova. Poznato je da nikal ima kancerogeni učinak na respiratorni trakt radnika u industriji prerade nikla. U općoj populaciji česta je pojava kontaktnog dermatitisa kao posljedica trovanja niklom. Individualno izlaganje može biti rezultat svakodnevnog kontakta s predmetima poput nakita koji sadrži nikal i pribora za kuhanje. Simptomi trovanja su pojava osipa na bazi nokta uz svrab, bolove, osjećaj peckanja a ponekad i uz edem tog dijela tijela. Te se promjene mogu proširiti na sve prste, zapešće, podlaktice pa čak i na prsa i lice. Simptomi mogu biti i mučnina, povraćanje, dijareja, bolovi u trbuhu, vrtoglavica, glavobolja i klonulost [2, 37, 39, 40].

Toksičnost nekog metala ovisi o nizu čimbenika kao što su njegov kemijski oblik, prisutnost nekih drugih metala ili spojeva, okolišni uvjeti, obilježja organizma [1]. Nedostatak željeza u prehrani povećava toksične učinke kadmija dok suvišak kadmija izaziva deficit bakra i željeza te se javljaju oštećenja koštanog tkiva i anemija [14].

2.3. Bioakumulacija metala u tragovima u morskim beskrležnjacima

Metali u tragovima se akumuliraju u organizmima beskrležnjaka u koncentracijama za nekoliko redova vrijednosti većima nego u okolnoj morskoj vodi [38, 41]. Bioakumulacija metala u tragovima je ovisna o ukupnoj količini metala u oblicima koji su dostupni organizmima za proces apsorpcije tj. biodostupnosti svakog pojedinog metala kao i o načinu unosa u organizam te mehanizmima izlučivanja istih iz organizma [42, 43]. Pojednostiti procesa akumulacije metala u tragovima razlikuju se kod iste vrste ovisno o vrsti metala, kao i za svaki metal ovisno o vrsti beskrležnjaka [38, 41]. Zahtjevi različitih organizama prema esencijalnim metalima u tragovima variraju, međutim optimalni su rasponi koncentracija za svaki organizam veoma uski i često su homeostatski kontrolirani [42, 43].

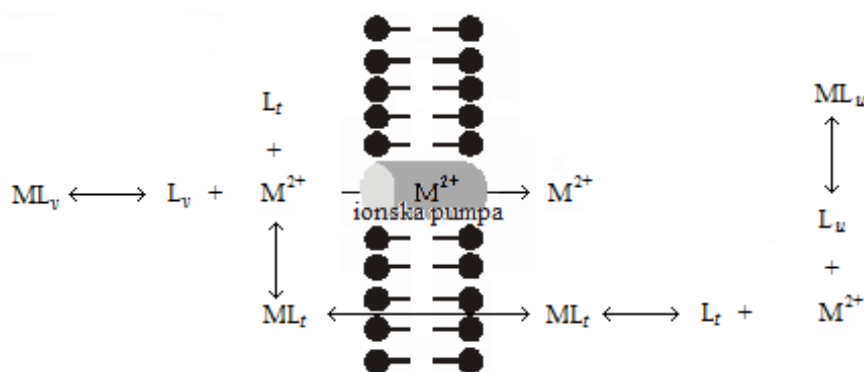
Metali u tragovima otopljeni u morskoj vodi u ravnoteži su s različitim anorganskim, a povremeno i organskim ligandima s kojima stvaraju komplekse [44]. Tako se kadmij u morskoj vodi nalazi uglavnom u formi klorovih kompleksa (CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^-) dok je

samo oko 2,5 % prisutno u formi slobodnog (hidratiziranog) Cd(II) [44, 45]. Bakar je kompleksiran anorganskim ligandima kao što su karbonat i hidroksid [46], dok kompleksiranje organskim ligandima dominira u određenim morskim vodama [47]. Cink je kompleksiran kloridom i hidroksidom, a oko 47 % je prisutno u formi slobodnog Zn(II) iona. Slobodni metalni ioni su biološki dostupni oblici za vezivanje na membranske transportne ligande [44, 45].

2.3.1. Unos metala u tragovima u organizam beskralješnjaka

Prvi korak u bioakumulaciji metala u tragovima kod beskralješnjaka je unos kroz staničnu membranu, a to je najčešće propusna respiratorna površina. Hidrofobna stanična membrana predstavlja prepreku za unos mnogih tvari u stanicu, bilo da su one hidrofobne ili električki nabijene. Iznimke su molekule H_2O , CO_2 , N_2 , NH_3 i O_2 koje prolaze kroz membranu procesom difuzije [48].

Afinitet iona metala u tragovima prema organskim ligandima omogućuje njihov prijenos kroz membranu vezivanjem istih na transportne proteine (slika 1). Zbog velikog afiniteta iona metala u tragovima prema organskim ligandima smanjuje se koncentracija slobodnih metalnih iona na površini membrane. Unutar stanice se ioni metala u tragovima, osobito cinka, bakra, kadmija i nikla, snažno vežu za unutarstanične organske ligande stvarajući stabilne komplekse. U stanici se nalazi vrlo malo slobodnih metalnih iona pa je onemogućen njihov transport izvan stanice. Unos metala u stanicu se nastavlja iako je njihova ukupna koncentracija (koja uključuje komplekse metala s unutarstaničnim ligandima) u stanici puno veća od koncentracije izvan stanice.



Slika 1. Unos divalentnog metalnog iona u stanicu. L_t - transportni ligand; L_u - unutarnji ligand; L_v - vanjski ligand; M - metal. (izmijenjen prikaz Rainbow [48])

2.3.2. Unutarstanična raspodjela metala u tragovima

Nakon ulaska u organizam beskralješnjaka metali u tragovima mogu vršiti određenu esencijalnu funkciju u metabolizmu. Međutim, ako je metal neesencijalni ili esencijalni metal u suvišku mora se detoksicirati privremeno ili trajno. Detoksikacija uključuje vezivanje metala na takav način da se oni više ne mogu vezivati ni na kojem aktivnom mjestu te se transportiraju do organa kao što su hepatopankreas, probavna žlijezda ili organ za izlučivanje. Metali u tragovima se u detoksiciranom obliku mogu izlučiti iz organizma ili trajno pohraniti što rezultira povećanom koncentracijom metala u organizmu, odnosno akumulacijom. Potrebno je naglasiti da velika akumulirana koncentracija detoksiciranog metala ne ukazuje na rizik toksičnosti. Rizik od toksičnosti proizlazi od mnogo niže koncentracije metabolički dostupnog metala koji još nije detoksiciran [48].

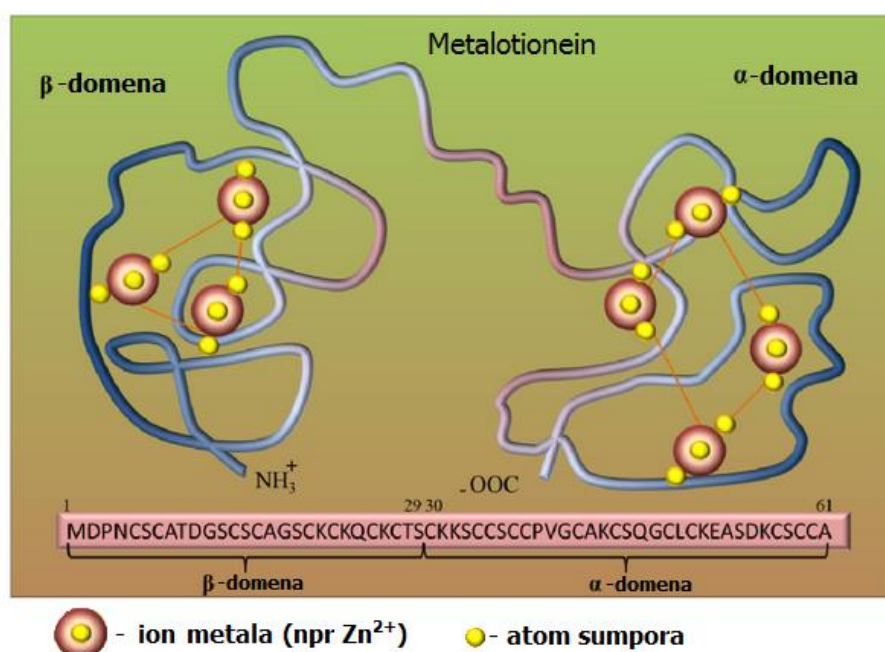
2.3.3. Detoksikacija metala u tragovima

Svakoj bioakumulaciji metala u tragovima zajednički je proces detoksikacije metalnih iona nakon njihova ulaska u organizam beskralješnjaka. Detoksikacija se može očitovati kao prijenos metalnih iona s jedne biomolekule na drugu kako bi isti izvršili esencijalnu metaboličku funkciju (npr. prijenos bakra s metalotioneina na hemocijanin), ili dugoročno kao odlaganje u netopljivom granularnom obliku [48].

Metalotioneini imaju važnu ulogu u homeostazi metala i zaštiti protiv toksičnog učinka istih. To su termostabilni, topljivi proteini male molekulske mase (~7000) koje karakterizira veliki afinitet prema određenim metalima u tragovima (Zn, Cu, Cd, Hg i Ag). Sadrže veliki udio cisteina (30-35 %), aminokiseline bogate –SH skupinama koja je potencijalno vezivno mjesto za ione metala u tragovima (slika 2). Prisutni su u tkivima svih kralješnjaka. Sinteza metalotioneina potaknuta je unosom metala u organizam, a naknadno vezivanje metala za protein smanjuje citotoksične učinke istih. Fiziološka uloga metalotioneina povezana je s kontrolom metabolizma cinka i bakra preraspodjelom ovih esencijalnih metala u tragovima između odgovarajućih apoproteina te vezivanjem suviška tih metala u citosolu stanice. Obično nisu zasićeni samo jednim metalom, već se 6-7 iona Cu, Zn

(Cd, Hg, Ag ako su prisutni) nalazi u molekuli metalotioneina. Imaju ulogu u privremenoj pohrani cinka i drugih metala te održavanju odgovarajuće koncentracije biološki dostupnog cinka. Metalotioneini se vrlo brzo prenose tkivima i konačno se akumuliraju u tercijarnim lizosomima pri čemu metali u tragovima ostaju zarobljeni u granulama lipofuscina u rezidualnim tijelima [48, 49].

Proces detoksikacije završava egzocitozom rezidualnih tijela te njihovim izlučivanjem iz organizma (preko bubrega školjkaša) ili trajnim pohranjivanjem u organizmu [48].



Slika 2. Struktura metalotioneina, model dvije domene metalotioneina (izmjenjen prikaz Petrlova [109])

2.4. Živi organizmi kao biološki indikatori onečišćenja mora metalima u tragovima

2.4.1. Školjkaši kao biološki indikatori onečišćenja mora

Zbog sposobnosti apsorpiranja i akumulacije raznih onečišćivača iz morske vode, živi se organizmi koriste kao bioindikatori onečišćenja mora. Koncentracije metala u tragovima u njima su 10^2 - 10^6 puta veće u odnosu na okolnu morsku vodu pa je smanjena mogućnost kontaminiranja uzorka pri sakupljanju i obradi te su izbjegnute kratkotrajne promjene

koncentracija metala u morskoj vodi [38]. Živi organizmi, za razliku od klasičnih metoda analize morske vode i sedimenta, omogućavaju izravno određivanje koncentracije biološki dostupnih oblika metala u morskom okolišu. Brojnim je istraživanjima ustanovljeno da bi idealni organizam bio-indikator onečišćenja vodenog okoliša morao: akumulirati onečišćivače, stalno biti vezan za jedno mjesto, imati dovoljno dug životni vijek, biti dosta velik, tolerirati velike promjene temperature i slanosti [50, 51, 52]. Osim navedenog ovakav organizam se treba lako prepoznati i sakupiti. S vremenom se pokazalo da školjkaši roda *Mytilus* najbolje odgovaraju navedenim zahtjevima [38].

Razred školjkaša (*Bivalvia*) pripada podcarstvu višestaničnih životinja (*Metazoa*), grani *Emetazoa*, razvojnoj liniji prvousta (*Protostomia*), tipu organizacije beskolutićavaca (*Ameria*), i koljenu mekušaca (*Mollusca*) [53, 54]. Iako se pojedini razredi mekušaca međusobno bitno razlikuju, svi imaju jednak tip građe organizma. Glavni su im dijelovi tijela glava, stopalo, trup i plašt. Velike listićave škrge školjkašima ne služe samo za disanje nego im omogućuju i prehranu jer se kroz njih voda filtrira pa školjkaši škragama uzimaju hranjive čestice (plankton i detritus). Važna uloga školjkaša je autopurifikacija vode i mineralizacija organskih tvari. Školjkaši u svom organizmu mogu akumulirati velike količine toksičnih i štetnih tvari pa pri njihovoj konzumaciji treba paziti iz kojeg staništa dolaze [55, 56, 57, 58].

2.4.2. Dagnja (*Mytilus galloprovincialis* L.)

Školjkaši roda *Mytilus* imaju niz osobina koje mora imati biološki indikator onečišćenja. Prisutni su u gotovo svim priobalnim područjima svjetskih mora i oceana, vezani su za jedno mjesto, slabo su pokretni, akumuliraju razne onečišćivače iz okoliša s faktorom od 10^2 do 10^6 puta, toleriraju jako visoke koncentracije onečišćivača u morskom okolišu, otporni su na nagle promjene temperature i slanosti. Zbog navedenih osobina često se koriste kao biološki indikatori onečišćenja mora metalima u tragovima, a kako se koriste se za prehranu predstavljaju potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi. Meko tkivo, bisusna vlakna, stopalo i probavna žlijezda dagnje, nizom pokusa pokazali su se kao reprezentativni indikatori metala u tragovima za okoliš u kojem su školjkaši obitavali [55, 56, 59].

Dagnja (*Mytilus galloprovincialis*) (Lamarek, 1819.) morski je mekušac iz razreda *Bivalvia*, reda *Fillibranchia*, podreda *Anisomyaria*, porodice *Mytilidae* i roda *Mytilus*. Široko je rasprostranjena (kozmpopolitska) vrsta. Naseljava toplija mora umjerenih zemljopisnih

širina, kao što su obale Mediterana, Crnog mora, Španjolske i Portugala, atlansku obalu Francuske i Nizozemske sve do Sjeverne Irske. Dagnja je bisusnim nitima pričvršćena za tvrde podloge (kamen, brodove, stupove i druge školjkaše), hrani se filtrirajući hranjive tvari iz morske vode. Školjka je lepezastog, trokutastog ili izduženo jajolikog oblika. Ljuštura su jednake, a na bravi nemaju zube, izvana su crno–modre, a iznutra blijedo–sedefaste boje [54]. Dagnje žive u gustim kolonijama, a najgušća naselja se nalaze u pojasu plime i oseke te jedan metar niže od najniže granice oseke, iako se mogu naći i na dubinama većim od 20 m. Odgovaraju im područja s umjerenim dotokom slatke vode, bogata planktonom i organskim detritusom pa ih najčešće nalazimo u onečišćenim vodama luka, oko kanalizacijskih otvora i u ušćima rijeka [60]. Mogu narasti do duljine od 15 cm te postići masu i do 200 g. Tijelo dagnje je središnja visceralna masa s različitim organima, gornjim i donjim mišićima za otvaranje i zatvaranje ljuštura te plaštenim naborom koji sa svih strana prijanja uz ljušturu (slika 3).



Slika 3. Unutarnja građa dagnje

2.4.3. Čimbenici koji utječu na ugradnju metala u dagnje

Biološka dostupnost metala u tragovima određena je brojnim čimbenicima. Koncentracija pojedinog metala u organizmu ne ovisi samo o njegovoj koncentraciji u okolišu nego i o složenom međudjelovanju okoliša i organizma te o fiziološkim osobinama samog organizma. Veliki je broj bioloških čimbenika dagnji (brzina filtriranja vode, rast, biokemijski sastav, stadij reproduktivnog ciklusa, metabolički procesi) i okolišnih čimbenika morskog ekosustava (fizikalno-kemijska svojstva metala u okolišu i njihova specijacija) koji utječu na ugradnju metala u organizam dagnje.

Navedeni čimbenici pod utjecajem okolišnih parametara kao što su temperatura i slanost, strujanje morske vode, godišnja doba, mogu utjecati na brzinu dinamičkih procesa unosa, raspodjele i izlučivanja metala koji zajednički određuju stupanj akumulacije [4, 51, 61, 62]

2.4.3.1. Biološki čimbenici

Dvije su kategorije bioloških čimbenika koji utječu na unos metala u tragovima u dagnje: rast (starost, veličina, masa) i reprodukcija (spol, stupanj spolnog razvoja). Rast organizma može uzrokovati smanjenje ili povećanje sadržaja metala u tkivima dagnji. Maseni udjeli metala u tragovima u brzorastućim populacijama dagnji iz umjereno onečišćenog priobalnog pojasa su najveći u malim dagnjama i smanjuju se rastom organizma. Male dagnje zbog veće metaboličke aktivnosti brže uspostavljaju ravnotežu s okolinom, a rastom se masa tkiva povećava brže od količina apsorbiranih metala [63, 64, 65]. Veliki broj autora povezuje gametogenezu sa sezonskim promjenama koncentracije metala u tkivima dagnji [38, 64, 65]. Gametogeneza je povezana s povećanim energetske potrebama što rezultira povećanom filtracijom morske vode, odnosno, povećanim unosom hrane pa se najmanje koncentracije metala u ukupnom mekom tkivu podudaraju s razdobljem pred mrijest, kada su gonade potpuno razvijene i kada je masa mekog tkiva najveća [65]. Za vrijeme mriještenja dagnja može izgubiti i do 40 % mase ukupnog mekog tkiva, a to ukazuje na važnost gametogeneze u

fiziologiji roda *Mytilus*[12]. Najviše koncentracije metala u tragovima u ukupnom mekom tkivu školjkaša podudaraju se s razdobljem mirovanja kada je masa mekog tkiva najmanja [61].

2.4.3.2. Čimbenici okoliša

Sezonske promjene fizikalnih svojstava (temperatura, slanost, pH, strujanje morske vode) te promjene u biološkoj aktivnosti (primarna produkcija i rast biomase planktona) su okolišni čimbenici koji utječu na promjene sadržaja metala u tragovima u tkivima školjkaša.

Fizikalno-kemijsko stanje metala u morskoj vodi značajno utječe na njihovo ponašanje i sudbinu u morskom okolišu [7]. Ioni metala otopljeni u morskoj vodi rijetko su prisutni u obliku slobodnog (hidratiziranog) metalnog kationa. Većinom su kompleksirani s različitim anorganskim i organskim ligandima. Utjecaj organskih spojeva na akumulaciju metala u živim organizmima osobito je važan u područjima značajne eutrofikacije i onečišćenja [14, 66]. U ušćima i obalnim područjima sa značajnim dotokom slatke vode, salinitet ima prevladavajući utjecaj na fizikalno-kemijske oblike metala u vodi, a time i na njihovu biološku dostupnost. Neki su autori ustanovili povećane koncentracije kadmija i cinka u tkivima školjkaša pri niskim vrijednostima saliniteta [38]. Međutim, u većini morskog okoliša salinitet je relativno stalan pa ima malo utjecaja na koncentracije metala u morskoj vodi. Osim navedenog na sezonske promjene u koncentracijama metala u tragovima, tj. na njihovu biološku dostupnost, može znatno utjecati pojava “cvjetanja” mora [6, 65].

2.5. Dijaretičko trovanje školjkašima (DSP)

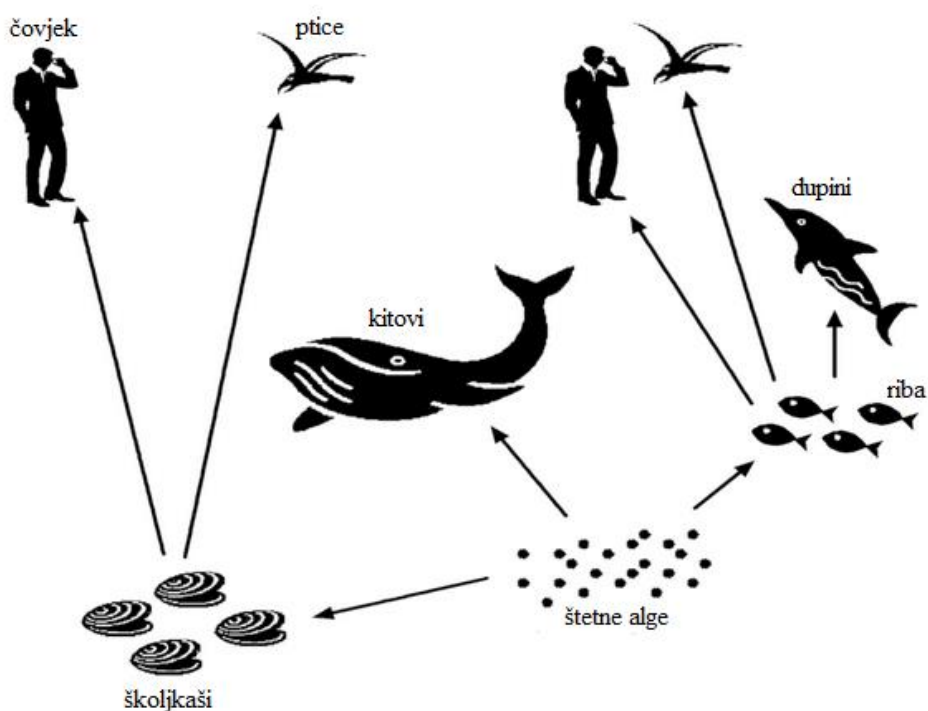
Od 5000 poznatih fitoplanktonskih vrsta pri određenim uvjetima u okolišu oko 300 njih se razmnožava velikom brzinom što rezultira nastajanjem gustih oblaka algi u moru. Ova se pojava naziva “cvjetanje” mora. Određeni klimatski i hidrografski uvjeti koji nisu još u potpunosti poznati imaju važnu ulogu u “cvjetanju” mora. Od 300 fitoplanktonskih vrsta koje uzrokuju “cvjetanje” mora više od 40 vrsta koje pripadaju razredima dinoflagelata i kremenjašica stvaraju fiktoksine (morske toksine). Prisutnost toksičnih fitoplanktonskih vrsta može varirati od tisuću do nekoliko milijuna stanica po litri morske vode. Pretpostavlja

se da određene fitoplanktonske vrste proizvode toksine u borbi za prostorom s drugim fitoplanktonskim vrstama [67].

Fikotoksini se akumuliraju u različitim morskim organizmima (slika 4): ribama, rakovima i školjkašima (dagnjama, kamenicama, kapicama) koji se hrane filtriranjem morske vode [59, 69, 70].

Toksini se u školjkašima uglavnom akumuliraju u probavnoj žlijezdi bez negativnih učinaka na samog školjkaša. Kada značajnu količinu kontaminiranih školjkaša konzumiraju ljudi, može doći do ozbiljne intoksikacije konzumenata [69].

U svijetu su toksini koje proizvode alge (uključujući slatkovodne cijano toksine) odgovorni za otprilike 60 000 intoksikacija ljudi godišnje. Toksini u školjkašima mogu imati štetan utjecaj na životinje u okolini kao i negativan ekonomski učinak na turizam, rekreaciju, uzgoj i industriju školjkaša. U Europi je procijenjen gubitak od 720 M€ u turizmu i rekreaciji te 166 M€ u industriji zbog pojave “cvjetanja” mora. Kako bi se spriječilo trovanje potrošača toksinima, zakonodavstvo nalaže uspostavu programa nadgledanja, odnosno, praćenja zdravstvene ispravnosti školjkaša [67].



Slika 4. Štetne alge u hranidbenom lancu (prema Gerssen [110])

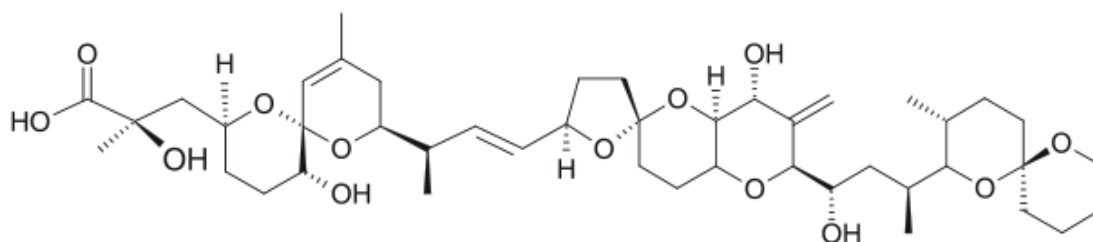
Različiti oblici sindroma koji se pojavljuju nakon konzumacije kontaminiranih školjkaša mogu se razvrstati u četiri oblika trovanja: ASP, PSP, NSP i DSP. Na osnovu kemijskih svojstava toksini uzročnici navedenih trovanja mogu se podijeliti u dvije skupine: hidrofilni i lipofilni toksini. Toksini vezani za sindrome ASP i PSP su hidrofilni s molekulskom masom ispod 500 Da. Toksini, uzročnici NSP i DSP, imaju molekulsku masu iznad 600 (pa i do 2000) Da. Ovi toksini imaju izražena lipofilna svojstva pa se nazivaju lipofilni morski toksini [2, 40, 67, 68].

DSP predstavlja veliki zdravstveni problem iako nije smrtonosan. Epidemiološki je zabilježeno 1300 slučajeva trovanja u Japanu u razdoblju između 1976. i 1982., 5000 slučajeva u Španjolskoj u 1981. i rastući broj zabilježenih slučajeva u SAD. Svake su godine zabilježeni rijetki slučajevi trovanja u Nizozemskoj i Čileu. Simptomi trovanja su bolovi u trbuhu, mučnina koja vodi do dijareje i povraćanje. Dijareja je zabilježena u 92 %, mučnina u 80 %, povraćanje u 79 %, a bolovi u trbuhu u 53 % svih slučajeva. Dijaretičko trovanje školjkašima otkriveno je 1976. kada se trovanje uzrokovano konzumacijom dagnji pojavilo u sjeveroistočnom Japanu iako u isto vrijeme nije bila zabilježena pojava "crvene plime". Organizmi uzročnici bolesti identificirani su kao nekoliko dinoflagelata roda *Dinophysis*. Čak i niske koncentracije stanica (200 stanica po litri) dovodi do kontaminacije školjkaša. DSP je povezan s konzumacijom školjkaša kao što su dagnje i kapice koji su akumulirale toksine dinoflagelata. Nedostatak odgovarajućih metoda detekcije toksina u prošlosti, otežavao je dijagnostiku jer se sumnjalo na gastroenteritis s obzirom da je količina toksina koja se unosi oralno, a uzrokuje bolest u ljudi, vrlo mala. Svi DSP toksini su termostabilni polieterski lipofilni spojevi [2, 40, 67, 68].

2.5.1. Okadaična kiselina (OA) i njeni analozi

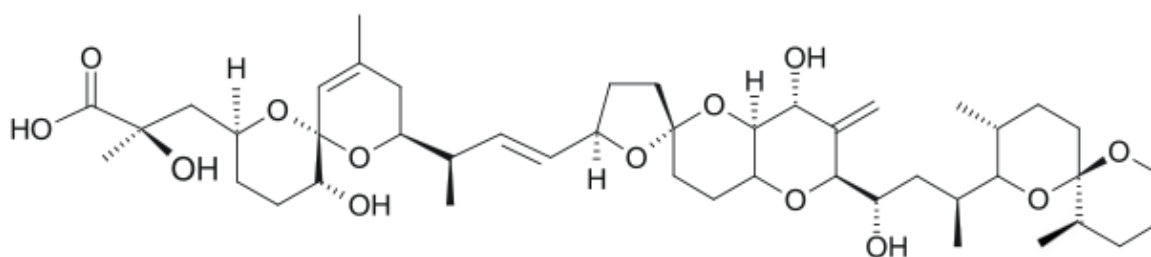
Prva skupina toksina, tzv. kiseli toksini, uključuje okadaičnu kiselinu i njene analoge nazvane dinofizistoksini. OA i njeni analozi (DTX-1, DTX-2, DTX-3) su lipofilni i akumuliraju se u masnom tkivu školjkaša. Ovi spojevi su potentni inhibitori fosfataza što je povezano s pojavama upala intestinalnog trakta i dijareje u ljudi [71, 72]. Biološkim testovima na životinjama je dokazano da su okadaična kiselina i DTX-1 promotori tumora. [68].

OA ($C_{44}H_{68}O_{13}$) (slika 5) je po prvi put izolirana neovisno iz crne spužve *Halichondria okadai* koja se uobičajeno može naći duž pacifičke obale Japana i iz karipske spužve *H. melanodocia*. Naknadno je pronađena u dinoflagelatima vrsta *Prorocentrum lima* i *Dynophysis spp* [68].



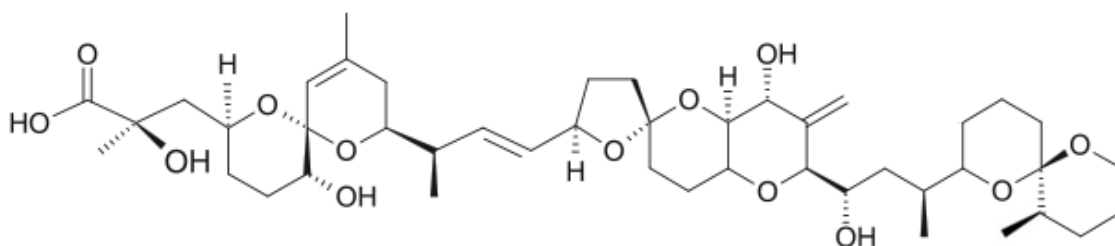
Slika 5. Strukturna formula OA

Nekoliko je izoliranih analoga okadaične kiseline. Dinofizistoxin-1 (DTX-1) (slika 6) je prvi put zabilježen u dinoflagelatima vrste *Dynophysis fortii* u Japanu. Naknadno je izoliran iz probavnih žlijezda dagnji. Ima slična kromatografska svojstva kao okadaična kiselina [73, 74]. Usporedbom spektralnih podataka DTX-1 i okadaične kiseline identificirana je struktura DTX-1 kao (35*S*)-metil-okadaična kiselina.



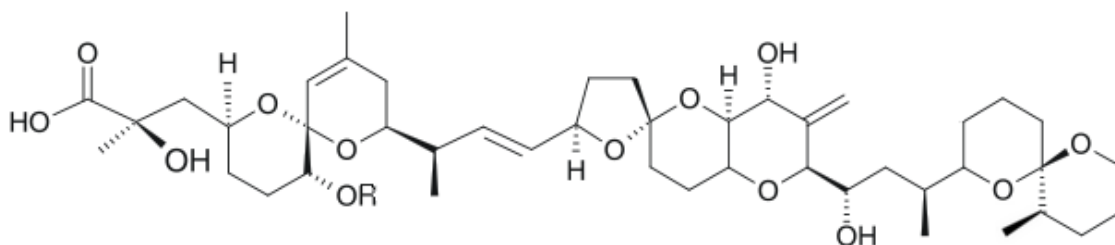
Slika 6. Strukturna formula DTX-1

31-Demetil-35-metil-okadaična kiselina (DTX-2) (slika 7) je identificirana u školjkašima u Irskoj za vrijeme lokalne DSP toksičnosti [74]. Također, je izolirana iz planktonske biomase koja je uglavnom sadržavala dinoflagellate vrste *Dinophysis acuta* [75].



Slika 7. Strukturna formula DTX-2

DTX-3 (slika 8) toksini izvorno su opisani kao derivati DSP toksina u kojima su zasićene ili nezasićene acilirane skupine vezane za 7-OH skupinu na DTX-1. U novije vrijeme je dokazano da se bilo koji od toksina OA, DTX-1 i DTX-2 mogu acilirati s različitim zasićenim i nezasićenim masnim kiselinama sa 16-18 ugljikovih atoma [72, 76]. Najviše zastupljena masna kiselina u DTX-3 toksinima je palmitinska kiselina. Ova acilirana grupa spojeva također pokazuje toksičnu aktivnost. Kako je prisutnost DTX-3 toksina zabilježena samo u probavnim žlijezdama kontaminiranih školjkaša (*Patinopecten yessoensis*), pretpostavlja se da su oni metabolički produkti školjkaša, a ne primarni produkti dinoflagelata [76].

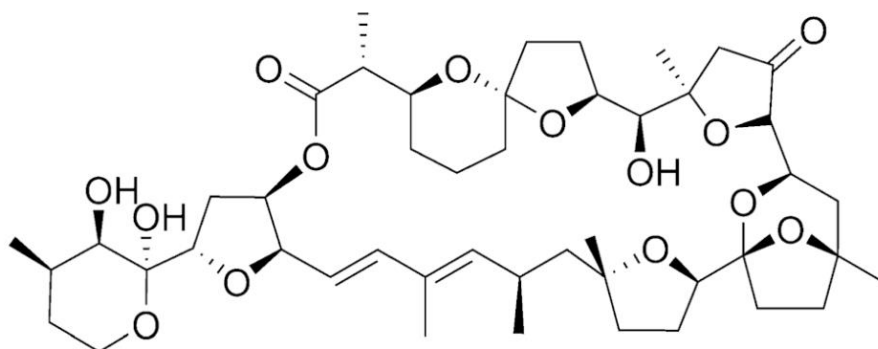


Slika 8. Strukturna formula DTX-3, R - acilna skupina

2.5.2. Pektenotoksini

Druga skupina toksina, tzv. neutralni toksini, uključuje polieterske laktone iz grupe pektenotoksina (PTX). Do sada je izolirano oko petnaest pektenotoksina od čega je kod njih sedam određena struktura (PTX-1, PTX-2, PTX-3, PTX-4, PTX-6 i PTX-7). Svi PTX toksini imaju istu strukturu osim što su na C₄₃ atomu pronađeni različiti stupnjevi oksidacije od metilne do karboksilne skupine (PTX-1, CH₂OH; PTX-2, CH₃; PTX-3, CHO; PTX-6,

COOH). Kako je PTX-2 (slika 9) do sad pronađen samo u planktonu *Dynophysis fortii* u Japanu i u Europi, a nikad u školjkašima, pretpostavlja se da se u hepatopankreasu školjkaša odvija oksidacija pri kojoj nastaju ostali PTX toksini [71, 73, 77].

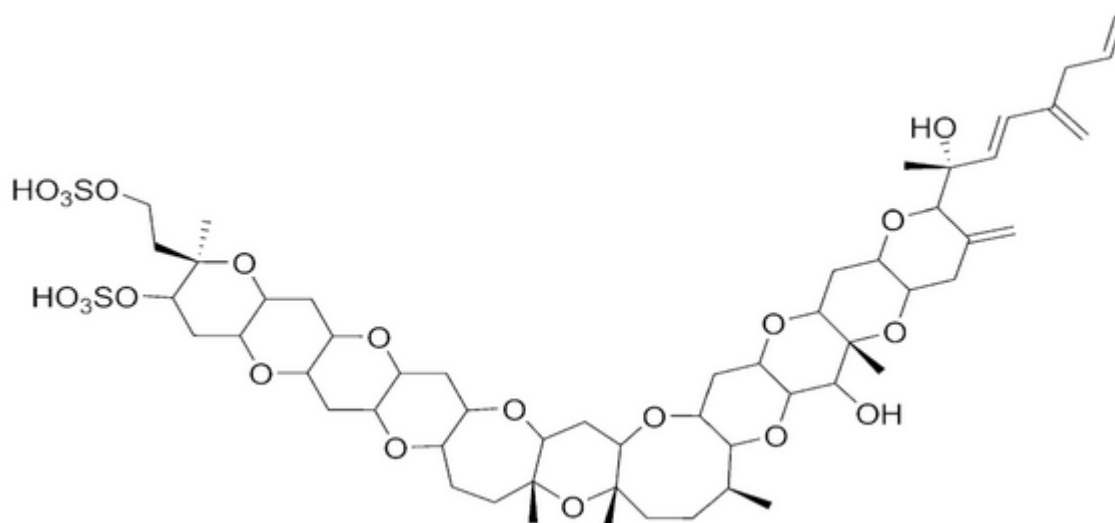


Slika 9. Strukturna formula PTX-2

Suzuki et al. [78] demonstrirali su oksidaciju PTX-2 u PTX-6 u kapičama (*Patinopecten yessoensis*). Također, su identificirali PTX-4 i PTX-7 kao spiroketalne izomere PTX-1 i PTX-6 pa su i nazvani epi-PTX-1 i epi-PTX-2. Dva nova toksina PTX-8 i PTX-9 su izolirana, ali njihova struktura još nije riješena. Daiguji et al. [79] izolirali su dva nova pektenotoksina, jedan iz dagnje *Perna canaliculus* u Novom Zelandu, a drugi iz dinoflagelata *Dinophysis acuta* u Irskoj te su riješili njihove strukture kao pektenotoksin-2-sekokiselina (PTX-2SA) i 7-epi-pektenotoksin-2-sekokiselina (7-epi-PTX-2SA). Suzuki et al. (2001) demonstrirali su da PTX-2SA i 7-epi-PTX-2SA (najvažniji derivati PTX toksina u novozelandskoj dagnji *Perna canaliculus*) nastaju iz PTX-2 toksina u dagnjama. Pretpostavlja se da se ova pretvorba odvija u jadranskoj dagnji *Mytilus galloprovincialis* jer je PTX-2SA dominantni homolog PTX toksina u ovoj vrsti dagnje. Biološki testovi su pokazali da najmanja smrtonosna doza PTX-1 za miša iznosi 250 $\mu\text{g kg}^{-1}$ intraperitonealno (i.p.), a PTX-2 60 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (i.p.) [67].

2.5.3. Jesotoksini

Treća skupina toksina uključuje sulfatizirani spoj zvan jesotoksin (YTX - $C_{55}H_{80}Na_2O_{21}S_2$), polieterski toksin i njegov derivat 45-hidroksijesotoksin (45-OH-YTX) [73, 74]. YTX je prvi put izoliran iz probavne žlijezde školjkaša *Patinopecten yessoensis* u Japanu [79]. Jesotoksin (slika 10) ne uzrokuje dijareju već napada srčani mišić u miša nakon i.p. injekcije, dok desulfatizirani YTX oštećuje jetru [74]. Smrtonosna doza za miša iznosi $100 \mu g \text{ kg}^{-1}$ (i.p.) [67].

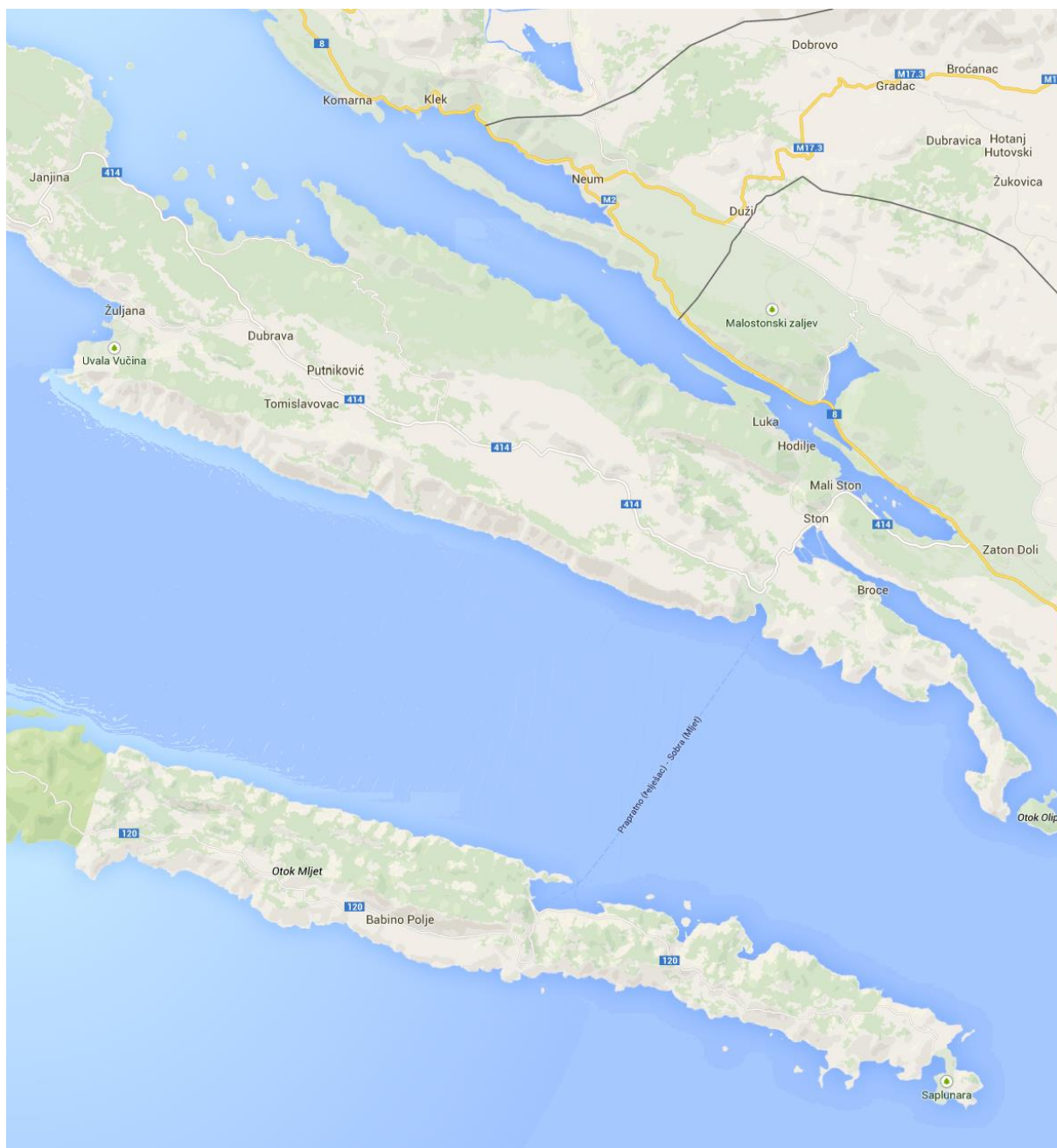


Slika 10. Strukturna formula YTX

U probavnoj žlijezdi jadranske dagnje (*M. galloprovincialis*) 1997. godine osim jesotoksina identificirana su i dva nova analoga jesotoksina: homoYTX i 45-OH-homoYTX [79]. HomoYTX je zabilježen u dagnji (*M. galloprovincialis*) u Jadranskom moru za vrijeme “cvjetanja” planktonske alge *Gonyaulax polyedra* [80]. U probavnim žlijezdama DSP toksičnih dagnji (*M. galloprovincialis*) sakupljenih 1997. godine duž talijanske obale (Emilia-Romagna) zabilježen je novi analog jesotoksina nazvan adriatoksin (ATX) [81].

§ 3. MATERIJALI I METODE

3.1. Područje istraživanja



Slika 11. Malostonski zaljev (preuzeto s Google karte 25.10.2014.)

Malostonski zaljev (slika 11) se nalazi na završetku Neretvanskog kanala u koji utječe rijeka Neretva. Dugačak je 28 km, a na najširem dijelu širok je 6,1 km. Nadmorske visine kreću se od 0 do 400 m. Zbog velike razvedenosti vanjskog i unutrašnjeg dijela zaljeva ukupna dužina obalne linije iznosi oko 100 km. Najveća dubina zaljeva je 29 m, međutim, na više od 80% zaljeva, dubina je između 20 i 29 m. Ekološke prilike u zaljevu najviše ovise o utjecajima s kopna, a manjim dijelom utjecajima s otvorenog mora. Vanjski i srednji dio zaljeva povremeno su pod jačim, dok je unutarnji dio zaljeva pod slabijim utjecajem slatke vode rijeke Neretve, posebice za vrijeme većeg riječnog vodostaja i jačih zapadnih vjetrova. Na hidrofizičke i ekološke odnose u zaljevu najviše utječu snažni podvodni izvodi slatke vode koji se nalaze u unutarnjem dijelu zaljeva. Prema koncentraciji hranjivih soli i količini fitoplanktona zaljev se može kvalificirati kao prirodno umjereno eutrofiziran sustav. Za ekološke i produkcijske odnose od velikog je značaja donos organske tvari s kopna (oborinske vode i brojni podvodni izvori - vrulje).

U zaljevu se od antičkih vremena uzgajaju školjke zbog povoljne primarne produkcije i hidrografskih osobina. Danas je to najznačajnije mjesto za uzgoj školjkaša u Hrvatskoj. Zaljev nije bio izložen snažnijoj antropogenoj eutrofikaciji zbog slabe naseljenosti u okolnom području. Malostonski zaljev je 1983. godine proglašen rezervatom prirode u moru radi svoje relativno velike produktivnosti i značaja za uzgoj školjkaša.

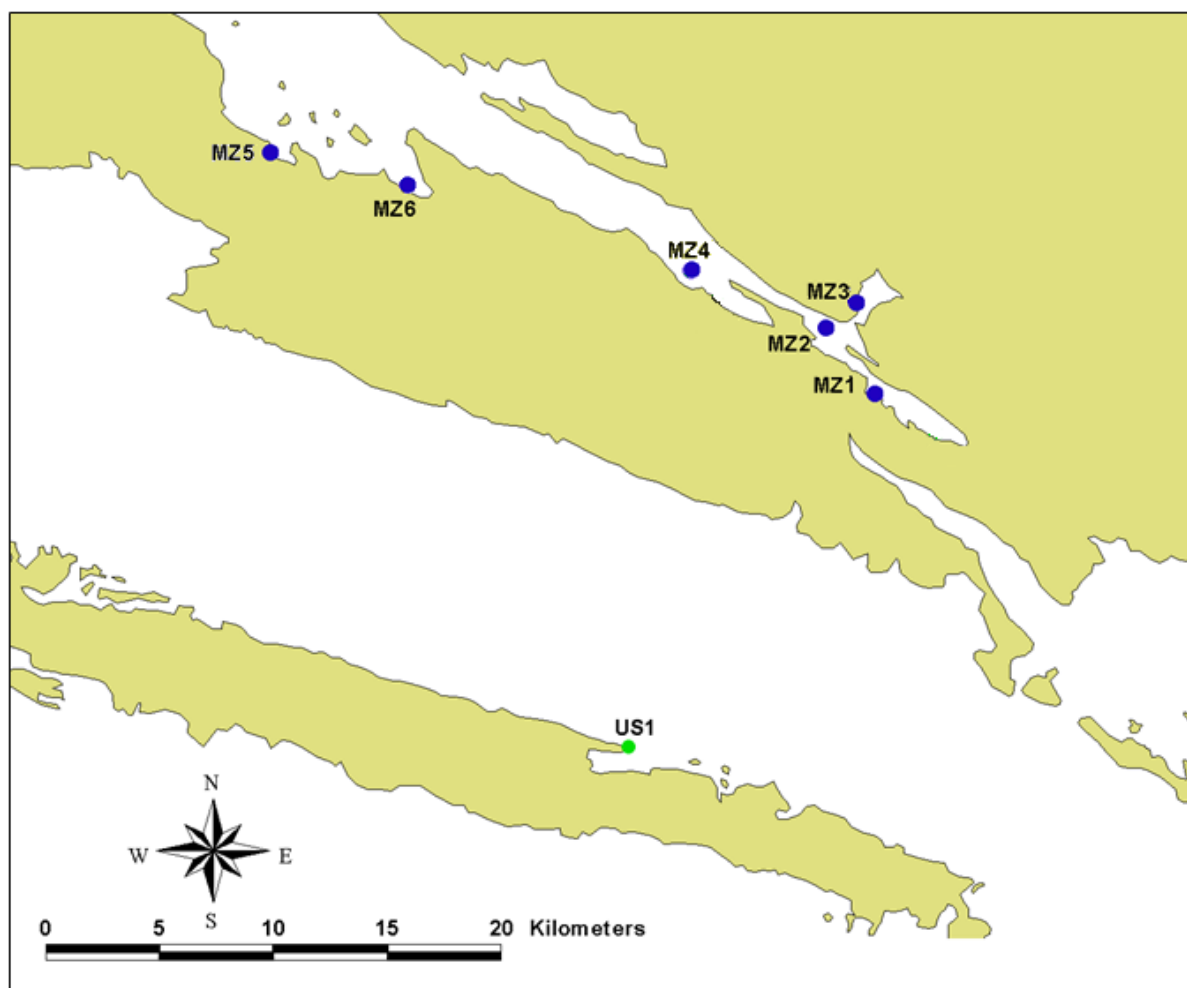
Klima ovog područja obilježena je blagom zimom i suhim ljetom s barem tri puta toliko oborine u najkišnijem mjesecu zime kao u najsušnijem mjesecu ljeta. Količina oborina u najsušnijem mjesecu manja je od 40 mm. Ukupna godišnja količina oborina je 1316 mm. Najučestaliji vjetar je iz smjera sjevera, jugoistoka i sjeverozapada.

Na osnovu dosadašnjih istraživanja sanitarne kakvoće morske vode i školjkaša u Malostonskome zaljevu (postaje Sutvid, Mali Ston, Usko i Bistrina) utvrđeno je prisustvo fekalnih koliforma u morskoj vodi i školjkama u koncentracijama koje su prema kriterijima EEU unutar vrijednosti dozvoljenih za uzgajališta školjkaša, odnosno, za školjke. Ni u jednom od ispitivanih uzoraka nije utvrđeno prisustvo bakterija roda *Salmonella*. Prema postojećem prostornom planu, područje Malostonskog kanala, namijenjeno je za uzgoj školjkaša. Malostonski zaljev račva se u nekoliko manjih zaljeva i uvala, dobro uvučenih u kopno, kao što su uvale Kuta, Miševac, Sige, Bistrina itd. U svim tim uvalama školjkaši se uzgajaju od davnine, ali najpogodnijim predjelom, koji ujedno ima i najveću tradiciju u uzgoju školjkaša, smatra se zaljev Bistrina. Ukupna površina Malostonskog zaljeva iznosi 760

ha, a ukupna produktivna površina koja dolazi u obzir za uzgoj je 460 ha. Važnost Malostonskog zaljeva, a osobito Bistrine, za uzgoj kamenica uočila je i Dubrovačka Republika pa 1333. godine unajmljuje Bistrinu od bana Stjepana Kotromanića. Nakon njegove smrti, Bistrina potpuno prelazi u ruke Dubrovčana. Poslije je općina Ston uzimala Bistrinu u zakup od Austro-Ugarske Monarhije i ustupala je koncesije privatnicima [82].

3.2. Uzorkovanje

Uzorci dagnji (*M. galloprovincialis*) potrebni za rad sakupljeni su tijekom 2011. godine u okviru službenih kontrola analize na sedam kontrolnih točaka od kojih se šest nalazi u Malostonskom zaljevu, a sedma (uvala Sobra) na otoku Mljetu (slika 12, tablica 1).



Slika 12. Položaj kontrolnih točaka uzorkovanja

Tablica 1. Nazivi kontrolnih točaka uzorkovanja prikazanih na slici 12

| oznaka kontrolne točke | naziv kontrolne točke |
|------------------------|-----------------------|
| MZ1 | Uvala Mali Ston |
| MZ2 | Uvala Banja |
| MZ3 | Uvala Bistrina |
| MZ4 | Uvala Kanal Usko |
| MZ5 | Uvala Sutvid |
| MZ6 | Uvala Brijesta |
| US1 | Uvala Sobra |

Odabrani su uzorci iz prvog dijela godine kada je velik broj uzoraka bio pozitivan na DSP toksine. U cilju dobivanja reprezentativnog uzorka pri uzorkovanju je sakupljeno 4 kg školjaka. Čitavo meko tkivo školjakaša s bisusnim vlaknima je homogenizirano. Uzorak za analizu metala u tragovima izdvojen je iz 300-350 g homogeniziranog zamrznutog mekog tkiva. Oko 10 g svakog uzorka liofilizirano je koristeći liofilizator Lio 5P.

3.3. Određivanje masenih udjela metala u tragovima u tkivu dagnji

3.3.1. Čišćenje pribora i posuda

Pri analizi metala u tragovima u biološkim uzorcima mora se koristiti pribor od polietilena visoke gustoće ili teflona, a dozvoljeno je i korištenje pribora od nehrđajućeg čelika.

Posuđe i pribor koje se koristi u postupcima pripreme i analize uzoraka ostavlja se preko noći u otopini detergenta. Nakon namakanja u detergentu višestruko se ispiru vodovodnom vodom i tri puta deioniziranom vodom te se suši na zraku sat vremena. Teflonsko se posuđe nadalje ispiru dodatkom 2 mL HNO₃(konc) i zagrijavanjem u mikrovalnoj pećnici 30 minuta na 30 % snage, a nakon hlađenja se ispiru deioniziranom vodom. Još jednom se ispiru dodatkom 2 mL HCl(konc) i zagrijavanjem u mikrovalnoj

pećnici 30 minuta na 50 % snage. Nakon hlađenja posude se tri puta ispiru deioniziranom vodom, suši i sprema u čiste plastične vrećice do upotrebe.

3.3.2. Priprema uzoraka za analizu

Elektrotermička atomska apsorpcijska spektroskopija je analitička metoda koja se koristi za određivanje ukupnog sadržaja metala u tekućim uzorcima. Prije analize uzorke biološkog materijala potrebno je prevesti u tekuće stanje. U ovom radu korišten je postupak mokre razgradnje biološkog materijala pri čemu dolazi do razgradnje organske tvari. Postupak razgradnje izvršen je u koracima kako slijedi:

1. u teflonske posude odvaži se 0,50 g liofiliziranog i homogeniziranog biološkog materijala,
2. u posude s odvaženim uzorkom dodaje se 2,5 mL HNO_3 (konc) i pričekava barem 2 sata kako bi se uklonio što veći dio dušikovih oksida koji se razvijaju prilikom oksidacije organske tvari,
3. u posude se doda još 1,0 mL HNO_3 (konc),
4. posude se čvrsto zatvore i u mikrovalnoj peći podvrgnu sljedećem temperaturno-vremenskom programu:

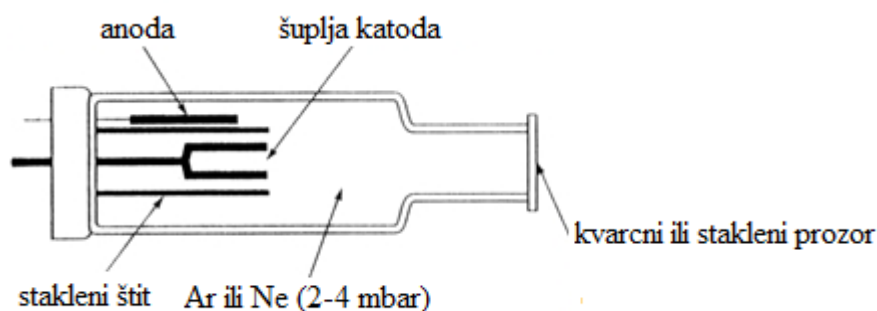
| | |
|-----------------------|-------------|
| 2 minute i 20 sekundi | 70 % snage |
| 5 minuta | 100 % snage |
5. uzorci se ohlade do sobne temperature nakon čega se doda 2,0 mL HClO_4
6. ponovi se korak 4.,
7. posude se ohlade, otvori se poklopac te se stijenke i poklopac ispiru s malo deionizirane vode. Sadržaj se zatim upari do suha pri 150 °C,
8. u posude se dodaje po 1 mL HNO_3 i H_2O_2 te se ponovi korak 4.,
9. nakon hlađenja razgrađeni se uzorci prenose u polietilenske tube te se deioniziranom vodom razrijeđuju na volumen od 15 mL,
10. paralelno se radi slijepa proba (blank) radi provjere čistoće posuda i kemikalija korištenih pri razgradnji.

3.3.3. Elektrotermička atomska apsorpcijska spektroskopija

Elektrotermička atomska apsorpcijska spektroskopija (ET AAS) je visoko selektivna tehnika za kvalitativno i kvantitativno određivanje metala u širokom rasponu koncentracija. Prednosti ove tehnike su visoka osjetljivost, specifičnost, preciznost te brzina i jednostavnost analize.

ET AAS je instrumentalna tehnika pri kojoj slobodni atom metala apsorbira elektromagnetsko zračenje određene valne duljine i prelazi iz osnovne energetske razine na višu energetska razinu (pobuđeno stanje). Ova sposobnost atoma da apsorbira energiju određene valne duljine, koja je proporcionalna količini prisutnih atoma, koristi se za određivanje pojedinog elementa.

Izvor zračenja je šuplja katoda (slika 13) od elementa koji se analizira u uzorku. Zajedno s anodom smještena je u staklenom cilindru. Prostor u cilindru ispunjen je plemenitim plinom (Ne ili Ar). Između katode i anode dolazi do ionizacije inertnog plina kada se postigne potencijal svojstven svakoj lampi. Pozitivno nabijeni ioni plina sudaraju se s katodom pri čemu se oslobađaju atomi metala katode. Slobodni atomi u sudaru s ionima plina prelaze u pobuđeno stanje. Pri ponovnom prelasku u osnovno stanje emitiraju elektromagnetsko zračenje valne duljine karakteristične za taj element.



Slika 13. Shematski prikaz šuplje katode

Uzorak se unosi u tekućem obliku u instrument. Raspršuje se i pod utjecajem visoke temperature atomizira u atomsku paru neioniziranih slobodnih atoma elementa (osnovno energetska stanje). Ako se atomska para obasja zračenjem određene valne duljine koje dolazi iz svjetlosnog izvora, atomi prelaze u pobuđeno stanje pri čemu apsorbiraju rezonantnu frekvenciju svijetla. Atomi u pobuđenom stanju ostaju kratko, a zatim se vraćaju u osnovno

stanje emitirajući energiju. Intenzitet rezonantne linije smanjen je za količinu apsorbirane energije koja je proporcionalna koncentraciji elementa koji se određuje [83].

Iz omjera početnog i propuštenog intenziteta svjetlosti može se na osnovu Lambert-Beerova zakona izračunati apsorbancija, odnosno, koncentracija metala:

$$A = \log I_0 / I = k \cdot n \cdot b$$

gdje su:

A – apsorbancija

I_0 – početni intenzitet svjetlosti

I – intenzitet svjetlosti nakon prolaska kroz ispitivani uzorak

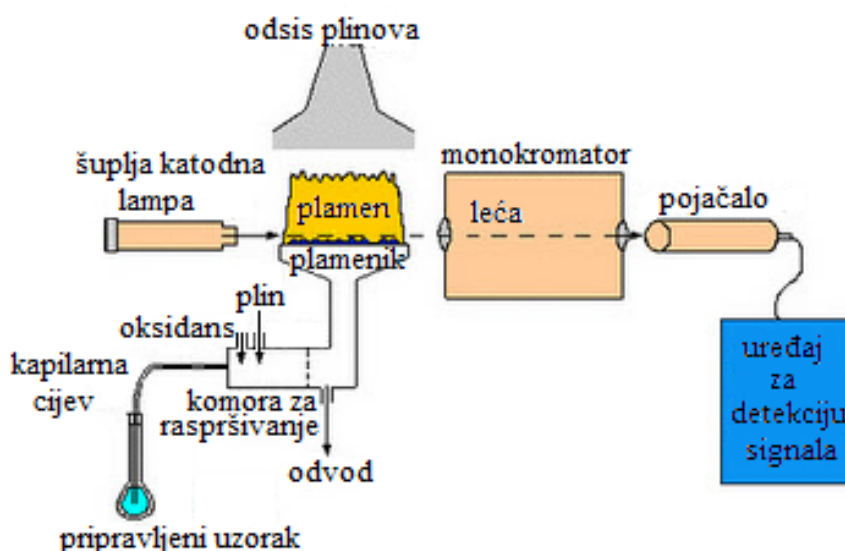
k – konstanta proporcionalnosti (ovisi o ispitivanom elementu)

n – broj atoma analiziranog elementa

b – debljina sloja raspršenih čestica koje sadrže analizirani element.

Metali u tragovima mjereni su metodom ET AAS na instrumentu Parkin Elmer 4100. Za atomizaciju uzoraka primjenjuju se plamena i elektrotermička tehnika.

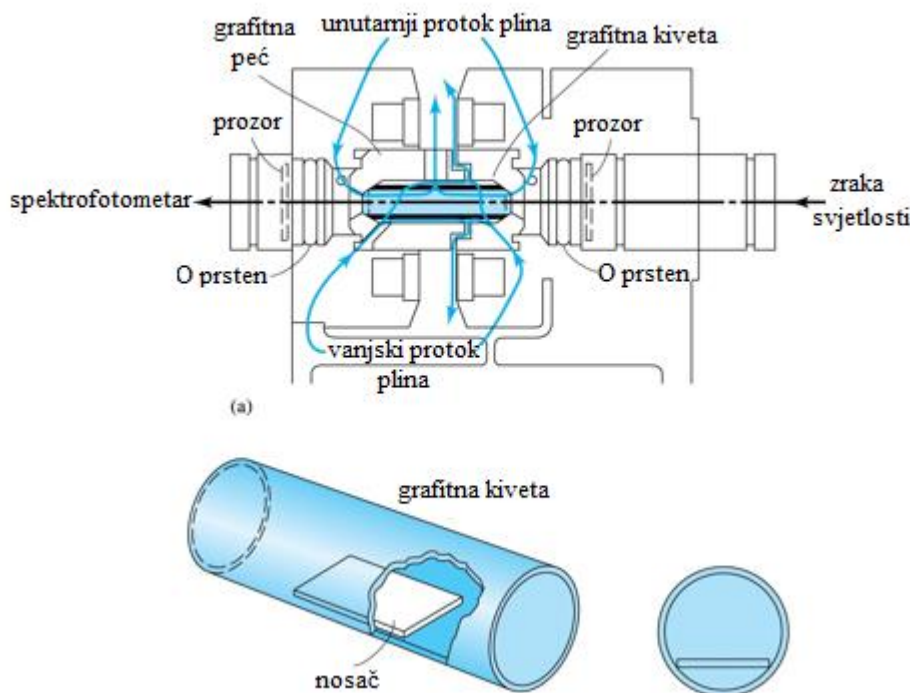
3.3.3.1. Atomizacija u plamenu



Slika 14. Shematski prikaz atomizacije u plamenu, prema Bošnjir i Čulig [111]

U ovoj tehnici (slika 14) atomizacija se postiže plamenom, a primjenjuje se nekoliko kombinacija goriva i oksidansa. Plamen nastao pomoću smjese acetilen-zrak, čije se temperature kreću u području 2200 – 2400 °C, prikladan je za većinu atomskih apsorpcijskih analiza. Smjesa acetilen-zrak nije pogodna za zemnoalkalijske metale (Ca, Sr) koji tvore otporne okside pa se ne mogu potpuno atomizirati pri tim temperaturama. Za dobivanje emisijskih spektara većine metala eten se koristi kao gorivo, a dušikov(I) oksid kao oksidans. Takva smjesa stvara plamen od 2950 do 3050 °C.

3.3.3.2. Elektrotermička atomizacija



Slika 15. Shematski prikaz elektrotermičke atomizacije, (preuzeto s [112])

U ovoj tehnici (slika 15) koristi se elektroplinski atomizator koji omogućava atomizaciju u vrlo kratkom vremenu od svega nekoliko milisekunda. Elektrotermička atomizacija je osjetljivija tehnika od atomizacije plamenom pa se primjenjuje za analizu metala pri niskim koncentracijama. Tekući se uzorak unosi u grafitnu kivetu uronjenu u inertni plin (argon). Svjetlosna zraka izlazi iz katodne lampe i prolazi kroz grafitnu kivetu u čiju se sredinu unosi

kapljica ispitivanog uzorka. Kroz grafitnu peć se propušta inertni plin, a na krajeve se dovodi odgovarajući električni napon pri čemu se grafitna kiveta užari (3000 °C). U trenutku apsorpcije detektor registrira signal koji odgovara koncentraciji ispitivanog metala u uzorku.

3.3.4. Kemikalije

Kemikalije korištene za analizu metala u tragovima navedene su u tablici 2.

Tablica 2. Kemikalije korištene za analizu metala u tragovima Za pripremu standardnih otopina metala korištene su pripadne nitrarne soli

| kemikalija | oznaka čistoće |
|--|----------------|
| dušična kiselina | suprapur |
| perklorna kiselina | suprapur |
| vodikov peroksid | suprapur |
| klorovodična kiselina | suprapur |
| amonijev dihidrogenfosfat | suprapur |
| magnezijev nitrat heksahidrat | suprapur |
| standardna otopina kadmija (1000 mg L ⁻¹ Cd) u 0,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ | certipur |
| standardna otopina olova (1000 mg L ⁻¹ Pb) u 0,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ | certipur |
| standardna otopina cinka (1000 mg L ⁻¹ Zn) u 0,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ | certipur |
| standardna otopina kroma(III) (1000 mg L ⁻¹ Cr) u 0,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ | certipur |
| standardna otopina bakra(II) (1000 mg L ⁻¹ Cu) u 0,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ | certipur |
| standardna otopina nikla (1000 mg L ⁻¹ Ni) u 0,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ | certipur |

Voda koja je korištena kod pripreme uzoraka i standardnih otopina prvo je destilirana, a zatim deionizirana u MILI-Q-plus uređaju za deionizaciju vode.

3.3.5. Standardni referentni materijal (SRM)

Provjera preciznosti i točnosti korištenih analitičkih postupaka pri pripremi uzoraka, kao i točnosti korištene instrumentalne tehnike obavljena je pomoću standardnog referentnog materijala. Standardni referentni materijal treba imati definiran kemijski sastav (tablica 3). Kao odgovarajući referentni materijal odabran je SRM, tkivo dagnje, NIST (National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Material) 2976.

Tablica 3. Vrijednosti masenih udjela metala za standardni referentni materijal (SRM - NIST 2976). Udio je određen u suhom tkivu

| metal | [w/mg kg ⁻¹] |
|-----------|--------------------------|
| Cd | 0,82 ± 0,16 |
| Pb | 1,19 ± 0,18 |
| Zn | 137 ± 13 |
| Cr | 0,50 ± 0,16 |
| Cu | 4,02 ± 0,33 |
| Ni | 0,93 ± 0,12 |

3.3.6. Određivanje masenih udjela metala ET AAS metodom

Metoda korištena u ovom radu je standardna metoda baždarnog pravca. Iz točno poznatih koncentracija standardnih otopina (tablica 4) i očitane apsorbancije pomoću AAS, konstruira se baždarni pravac. Izmjeri se apsorbancija uzorka te se pomoću baždarnog pravca odredi koncentracija metala u uzorku. Za svaki pojedini metal pripremaju se razrjeđenja standardnih otopina odgovarajućih koncentracija prikazanih u tablici 4.

Tablica 4. Koncentracije kalibracijskih standarda korištenih za izradu baždarnih pravaca

| metal | | koncentracije standardnih otopina | | | |
|-----------|---------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|--|
| Cd | slijepa proba | 150 µg L ⁻¹ | 300 µg L ⁻¹ | 600 µg L ⁻¹ | |
| Pb | slijepa proba | 150 µg L ⁻¹ | 300 µg L ⁻¹ | 600 µg L ⁻¹ | |
| Zn | slijepa proba | 0,4 mg L ⁻¹ | 0,8 mg L ⁻¹ | 1,2 mg L ⁻¹ | |
| Cr | slijepa proba | 200 µg L ⁻¹ | 400 µg L ⁻¹ | 800 µg L ⁻¹ | |
| Cu | slijepa proba | 0,4 mg L ⁻¹ | 0,8 mg L ⁻¹ | 1,2 mg L ⁻¹ | |
| Ni | slijepa proba | 150 µg L ⁻¹ | 300 µg L ⁻¹ | 600 µg L ⁻¹ | |

Maseni udio metala u uzorku izračunava se pomoću jednadžbe:

$$\gamma_u = \gamma_o \cdot V \cdot R / m_u$$

gdje su:

γ_u – maseni udio metala u uzorku

γ_o – maseni udio metala u otopini

V – volumen uzorka

R – razrijeđenje

m_u – masa uzorka

3.3.7. Radni uvjeti u ET AAS

Optimalni radni uvjeti za određivanje koncentracije metala Cd, Pb, Zn, Cr, Cu i Ni u tkivu školjkaša pomoću ET AAS prikazani su u tablicama (tablice 2-6).

Tablica 2. Radni uvjeti za plamenu tehniku u ET AAS

| plamena tehnika | | | | | |
|-----------------|------------------|-------------------------------------|-------------------|---|---|
| metal | valna duljina/nm | širina pukotine monokromatora/nm | smjesa plinova | protok acetilena/L min ⁻¹ | protok zraka/ L min ⁻¹ |
| Cu | 324,8 | 0,7 | acetilen/zrak | 2,0 | 17,0 |
| Zn | 213,9 | 0,7 | acetilen/zrak | 2,0 | 17,0 |
| Ni | 232,0 | 0,2 | acetilen/zrak | 2,0 | 17,0 |

Tablica 3. Radni uvjeti za elektrotermičku tehniku u ET AAS

| elektrotermička tehnika | | | | | |
|-------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------|
| metal | valna duljina/nm | širina pukotine monokromatora/nm | temperatura pirolize/°C | temperatura atomizacije/°C | vrijeme atomizacije/s |
| Cd | 228,8 | 0,7 | 500 | 1500 | 3 |
| Cr | 357,9 | 0,7 | 1500 | 2300 | 5 |
| Pb | 283,3 | 0,7 | 850 | 1600 | 3 |

Tablica 4. Radni uvjeti u ET AAS za određivanje kadmija

| Cd | temperatura/°C | vrijeme rasta temperature/min | vrijeme zadržavanja temp/min | protok inertnog plina/mL min ⁻¹ |
|-------------|---|-------------------------------|------------------------------|--|
| predsušenje | 110 | 1 | 30 | 250 |
| sušenje | 130 | 15 | 30 | 250 |
| spaljivanje | 500 | 10 | 20 | 250 |
| atomizacija | 1500 | 0 | 5 | 0 |
| čišćenje | 2450 | 1 | 3 | 250 |
| hlađenje | 20 | 1 | 20 | 250 |
| modifikator | 0,05mg NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0,003mg Mg(NO ₃) ₂ | | | |

Tablica 5. Radni uvjeti u ET AAS za određivanje olova

| Pb | temperatura/°C | vrijeme rasta temperature/min | vrijeme zadržavanja temp/min | protok inertnog plina/mL min ⁻¹ |
|-------------|---|-------------------------------|------------------------------|--|
| predsušenje | 110 | 1 | 30 | 250 |
| sušenje | 130 | 15 | 30 | 250 |
| spaljivanje | 850 | 10 | 20 | 250 |
| atomizacija | 1600 | 0 | 5 | 0 |
| čišćenje | 2450 | 1 | 3 | 250 |
| hlađenje | 20 | 1 | 20 | 250 |
| modifikator | 0,05mg NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0,003mg Mg(NO ₃) ₂ | | | |

Tablica 6. Radni uvjeti u ET AAS za određivanje kroma

| Cr | temperatura/°C | vrijeme rasta temperature/ min | vrijeme zadržavanja temp/min | protok inertnog plina/mL min ⁻¹ |
|-------------|----------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| predsušenje | 110 | 1 | 30 | 250 |
| sušenje | 130 | 15 | 30 | 250 |
| spaljivanje | 1500 | 10 | 20 | 250 |
| atomizacija | 2300 | 0 | 5 | 0 |
| čišćenje | 2450 | 1 | 3 | 250 |
| hlađenje | 20 | 1 | 20 | 250 |

§ 4. REZULTATI

4.1. Prosječni maseni udjeli Cd, Pb, Zn, Cr, Cu i Ni u mekom tkivu dagnji

Rezultati analiza masenih udjela Cd, Pb, Zn, Cr, Cu i Ni u mekom tkivu dagnji na odabranim postajama u Malostonskom zaljevu prikazani su u tablici 7. Sve su vrijednosti izražene u mg kg^{-1} mokre mase.

Maseni udjeli Cd u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni ishod biološkog testa na DSP toksine (DSP+) kreću se u rasponu od $0,0216 \text{ mg kg}^{-1}$ do $0,1403 \text{ mg kg}^{-1}$; najniža vrijednost zabilježena je u lipnju na postaji Kanal Usko, a najviša vrijednost u veljači na postaji Sobra. Srednja vrijednost masenih udjela Cd u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine iznosi $0,0590 \text{ mg kg}^{-1}$. Maseni udjeli Cd u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni ishod biološkog testa na DSP toksine (DSP-) kreću se u manjem rasponu od $0,0229 \text{ mg kg}^{-1}$ do $0,0649 \text{ mg kg}^{-1}$; najniža vrijednost zabilježena je u travnju na postaji Sobra, a najviša vrijednost u ožujku na postaji Brijesta. Srednja vrijednost masenih udjela Cd u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine iznosi $0,0457 \text{ mg kg}^{-1}$.

Maseni udjeli Pb u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine kreću se u rasponu od $0,1185 \text{ mg kg}^{-1}$ do $0,4325 \text{ mg kg}^{-1}$; najniža vrijednost zabilježena je u travnju na postaji Kanal Usko, a najviša vrijednost u travnju na postaji Mali Ston. Srednja vrijednost masenih udjela Pb u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine iznosi $0,2451 \text{ mg kg}^{-1}$. Maseni udjeli Pb u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine kreću se u sličnom rasponu od $0,1519 \text{ mg kg}^{-1}$ do $0,4687 \text{ mg kg}^{-1}$; najniža vrijednost zabilježena je u ožujku na postaji Kanal Usko, a najviša vrijednost u svibnju na postaji Brijesta. Srednja vrijednost masenih udjela Pb u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine iznosi $0,2910 \text{ mg kg}^{-1}$.

Maseni udjeli Zn u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine kreću se u rasponu od $8,1182 \text{ mg kg}^{-1}$ do $38,9059 \text{ mg kg}^{-1}$; najniža vrijednost zabilježena je u travnju na postaji Banja, a najviša vrijednost u siječnju na postaji Sobra. Srednja vrijednost masenih udjela Zn u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni

biološki test na DSP toksine iznosi 20,7525 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Zn u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine kreću se u znatno nižem rasponu od 8,5153 mg kg⁻¹ do 20,5764 mg kg⁻¹; najniža vrijednost zabilježena je u svibnju na postaji Sobra, a najviša vrijednost u travnju na istoj postaji. Srednja vrijednost masenih udjela Zn u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine iznosi 15,6578 mg kg⁻¹.

Maseni udjeli Cr u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine kreću se u rasponu od 0,0492 mg kg⁻¹ do 0,3892 mg kg⁻¹; najniža vrijednost zabilježena je u travnju na postaji Mali Ston, a najviša vrijednost u veljači na postaji Bistrina. Srednja vrijednost masenih udjela Cr u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine iznosi 0,1441 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Cr u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine kreću se u rasponu od 0,0727 mg kg⁻¹ do 0,3646 mg kg⁻¹; najniža vrijednost zabilježena je u svibnju na postaji Mali Ston, a najviša vrijednost također u svibnju na postaji Kanal Usko. Srednja vrijednost masenih udjela Cr u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine iznosi 0,1542 mg kg⁻¹.

Maseni udjeli Cu u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine kreću se u rasponu od 0,6215 mg kg⁻¹ do 2,6732 mg kg⁻¹; najniža vrijednost zabilježena je u lipnju na postaji Kanal Usko, a najviša vrijednost u ožujku na istoj postaji. Srednja vrijednost masenih udjela Cu u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine iznosi 1,2394 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Cu u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine kreću se u nižem rasponu od 0,6425 mg kg⁻¹ do 1,3799 mg kg⁻¹; najniža i najviša vrijednost zabilježene su u travnju na postaji Sobra. Srednja vrijednost masenih udjela Cu u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine iznosi 0,9352 mg kg⁻¹.

Maseni udjeli Ni u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine kreću se u rasponu od 0,0588 mg kg⁻¹ do 0,7452 mg kg⁻¹; najniža vrijednost zabilježena je u lipnju na postaji Sutvid, a najviša vrijednost u veljači na postaji Brijesta. Srednja vrijednost masenih udjela Ni u mekom tkivu dagnji koje su pokazale pozitivni biološki test na DSP toksine iznosi 0,2691 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Ni u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine kreću se u rasponu od 0,1357 mg kg⁻¹ do 0,3403 mg kg⁻¹; najniža vrijednost zabilježena je u svibnju na postaji Mali Ston, a najviša

§ 4. Rezultati

vrijednost u ožujku na postaji Bistrina. Srednja vrijednost masenih udjela Ni u mekom tkivu dagnji koje su pokazale negativni biološki test na DSP toksine iznosi 0,2002 mg kg⁻¹.

Tablica 7. Izmjerene vrijednosti masenih udjela Cd, Pb, Zn, Cu, Cr i Ni (w/mg kg⁻¹) u mekom (mokrom) tkivu dagnji

| broj uzorka | naziv kontrolne točke | datum uzimanja uzorka | DSP | Cd | Pb | Zn | Cr | Cu | Ni |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | Sutvid | 24.01.2011. | + | 0,0789 | 0,3633 | 29,56 | 0,2708 | 1,9338 | 0,5507 |
| 2 | Sobra | 24.01.2011. | + | 0,0957 | 0,1979 | 25,26 | 0,1932 | 1,3560 | 0,3070 |
| 3 | Sobra | 31.01.2011. | + | 0,1072 | 0,2813 | 38,91 | 0,0847 | 0,7719 | 0,2673 |
| 4 | Brijesta | 01.02.2011. | + | 0,0906 | 0,2641 | 27,31 | 0,3064 | 1,9198 | 0,7452 |
| 5 | Sutvid | 01.02.2011. | + | 0,0580 | 0,2150 | 22,28 | 0,2815 | 1,4664 | 0,3824 |
| 6 | Sutvid | 08.02.2011. | + | 0,0511 | 0,1801 | 23,23 | 0,2650 | 1,5756 | 0,4549 |
| 7 | Bistrina | 08.02.2011. | + | 0,0921 | 0,4224 | 35,04 | 0,3892 | 1,4572 | 0,5116 |
| 8 | Banja | 14.02.2011. | + | 0,0516 | 0,2834 | 16,39 | 0,2142 | 1,1897 | 0,3448 |
| 9 | Sutvid | 14.02.2011. | + | 0,0777 | 0,2212 | 20,22 | 0,2505 | 1,0261 | 0,3028 |
| 10 | Sobra | 14.02.2011. | + | 0,0772 | 0,2455 | 28,19 | 0,1453 | 2,0674 | 0,3644 |
| 11 | Kanal Usko | 22.02.2011. | + | 0,0424 | 0,1418 | 18,54 | 0,2312 | 1,2990 | 0,3453 |
| 12 | Bistrina | 22.02.2011. | + | 0,0675 | 0,1676 | 19,13 | 0,1300 | 1,4294 | 0,3111 |
| 13 | Sutvid | 28.02.2011. | + | - | 0,2628 | 24,14 | 0,1881 | 1,6994 | 0,4835 |
| 14 | Brijesta | 28.02.2011. | + | 0,0413 | 0,2310 | 16,54 | 0,1366 | 1,1906 | 0,2509 |
| 15 | Sobra | 28.02.2011. | + | 0,1403 | 0,2637 | 34,87 | 0,0973 | 1,4867 | 0,3141 |
| 16 | Bistrina | 25.02.2011. | - | 0,0266 | 0,2308 | 17,35 | 0,1345 | 0,6960 | 0,1596 |
| 17 | Brijesta | 07.03.2011. | + | 0,0645 | 0,2121 | 21,36 | 0,1810 | 1,9517 | 0,3666 |
| 18 | Kanal Usko | 09.03.2011. | + | 0,0540 | 0,2079 | 18,23 | 0,0628 | 2,5182 | 0,2602 |
| 19 | Banja | 09.03.2011. | + | 0,0648 | 0,2744 | 23,23 | 0,1033 | 1,3895 | 0,2752 |
| 20 | Bistrina | 09.03.2011. | + | 0,0880 | 0,3321 | 32,44 | 0,1992 | 1,9596 | 0,3984 |
| 21 | Sutvid | 09.03.2011. | + | 0,0596 | 0,3856 | 25,82 | 0,1348 | 1,3210 | 0,3457 |
| 22 | Bistrina | 15.03.2011. | - | 0,0660 | 0,3447 | 19,78 | 0,2293 | 1,1400 | 0,3403 |
| 23 | Sobra | 15.03.2011. | + | 0,0872 | 0,3828 | 18,16 | 0,1448 | 1,2948 | 0,3701 |
| 24 | Bistrina | 17.03.2011. | - | 0,0443 | 0,3618 | 15,31 | 0,1323 | 0,7185 | 0,2201 |
| 25 | Sutvid | 17.03.2011. | - | 0,0452 | 0,4475 | 15,31 | 0,1662 | 0,7319 | 0,2185 |
| 26 | Banja | 17.03.2011. | + | 0,0591 | 0,2968 | 23,24 | 0,1390 | 1,3080 | 0,3054 |
| 27 | Bistrina | 23.03.2011. | + | 0,0775 | 0,3847 | 28,53 | 0,1059 | 0,6471 | 0,3131 |
| 28 | Kanal Usko | 23.03.2011. | + | 0,0554 | 0,2195 | 25,12 | 0,0786 | 2,6732 | 0,2464 |
| 29 | Brijesta | 23.03.2011. | + | 0,0563 | 0,1608 | 12,41 | 0,1186 | 1,2461 | 0,2439 |
| 30 | Banja | 21.03.2011. | + | 0,0416 | 0,2117 | 11,22 | 0,1704 | 1,6280 | 0,2605 |
| 31 | Sobra | 23.03.2011. | + | 0,1050 | 0,2660 | 25,27 | 0,0891 | 1,5040 | 0,3254 |
| 32 | Kanal Usko | 28.03.2011. | - | 0,0301 | 0,2457 | 14,56 | 0,1264 | 0,9981 | 0,1507 |
| 33 | Banja | 28.03.2011. | - | 0,0383 | 0,2056 | 14,92 | 0,1607 | 1,0230 | 0,2056 |
| 34 | Bistrina | 28.03.2011. | + | 0,0786 | 0,1693 | 20,46 | 0,3363 | 1,6477 | 0,3705 |
| 35 | Mali Ston | 28.03.2011. | + | 0,0456 | 0,2058 | 12,49 | 0,1897 | 1,0340 | 0,2223 |
| 36 | Brijesta | 28.03.2011. | + | 0,0611 | 0,3270 | 12,90 | 0,1018 | 1,1933 | 0,3078 |
| 37 | Brijesta | 30.03.2011. | - | 0,0649 | 0,2804 | 14,80 | 0,2040 | 1,0473 | 0,2252 |

§ 4. Rezultati

| | | | | | | | | | |
|----|------------|-------------|---|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 38 | Kanal Usko | 30.03.2011. | - | 0,0607 | 0,1519 | 16,80 | 0,1273 | 0,8407 | 0,1470 |
| 39 | Banja | 30.03.2011. | - | 0,0484 | 0,2714 | 15,02 | 0,2547 | 1,0409 | 0,2433 |
| 40 | Bistrina | 30.03.2011. | + | 0,0603 | 0,2444 | 17,49 | 0,1084 | 1,3190 | 0,2326 |
| 41 | Mali Ston | 30.03.2011. | + | 0,0616 | 0,2674 | 22,56 | 0,2260 | 1,2715 | 0,4141 |
| 42 | Mali Ston | 01.04.2011. | + | 0,0657 | 0,1809 | 26,45 | 0,0690 | 1,4551 | 0,2597 |
| 43 | Bistrina | 01.04.2011. | + | 0,0866 | 0,1878 | 16,96 | 0,1340 | 1,5961 | 0,2895 |
| 44 | Brijesta | 01.04.2011. | + | 0,0568 | 0,1504 | 18,92 | 0,1597 | 1,4980 | 0,2475 |
| 45 | Sutvid | 01.04.2011. | + | 0,0417 | 0,3897 | 12,80 | 0,1852 | 1,0019 | 0,2843 |
| 46 | Banja | 06.04.2011. | + | 0,0894 | - | 26,95 | 0,1943 | 1,5224 | 0,3424 |
| 47 | Kanal Usko | 06.04.2011. | + | 0,0588 | 0,2525 | 16,92 | 0,1180 | 1,5168 | 0,2685 |
| 48 | Sobra | 06.04.2011. | - | 0,0387 | 0,2790 | 20,58 | 0,1134 | 1,3799 | 0,2438 |
| 49 | Sutvid | 08.04.2011. | + | 0,0662 | 0,2319 | 23,42 | 0,1606 | 1,5677 | 0,3205 |
| 50 | Brijesta | 08.04.2011. | + | 0,0489 | 0,2355 | 9,24 | 0,1681 | 1,1069 | 0,2033 |
| 51 | Mali Ston | 08.04.2011. | + | 0,0820 | 0,1344 | 29,96 | 0,0709 | 1,1495 | 0,1932 |
| 52 | Bistrina | 08.04.2011. | + | 0,0653 | 0,2032 | 21,96 | 0,1587 | 1,7907 | 0,3688 |
| 53 | Sutvid | 11.04.2011. | + | 0,0456 | 0,2359 | 11,63 | 0,0854 | 1,6048 | 0,2246 |
| 54 | Brijesta | 11.04.2011. | + | 0,0462 | 0,2986 | 22,29 | 0,1262 | 1,1427 | 0,3574 |
| 55 | Mali Ston | 11.04.2011. | + | 0,1150 | 0,2063 | 32,43 | 0,0492 | 1,2247 | 0,3042 |
| 56 | Bistrina | 11.04.2011. | + | 0,0204 | 0,1562 | 14,64 | 0,1193 | 1,8884 | 0,2411 |
| 57 | Banja | 11.04.2011. | + | 0,0369 | 0,1543 | 8,12 | 0,1342 | 1,1760 | 0,2405 |
| 58 | Kanal Usko | 11.04.2011. | + | 0,0726 | 0,1185 | 10,50 | 0,1513 | 1,1211 | 0,2264 |
| 59 | Banja | 14.04.2011. | + | 0,0524 | 0,2215 | 18,29 | 0,0975 | 1,1689 | 0,1976 |
| 60 | Bistrina | 14.04.2011. | + | 0,0617 | 0,3641 | 22,70 | 0,1066 | 1,3041 | 0,2688 |
| 61 | Mali Ston | 14.04.2011. | + | 0,0558 | 0,2122 | 12,59 | 0,1314 | 1,4667 | 0,2966 |
| 62 | Sutvid | 14.04.2011. | + | 0,0397 | 0,2487 | 14,96 | 0,2584 | 1,4402 | 0,3055 |
| 63 | Sobra | 14.04.2011. | - | 0,0229 | 0,2059 | 12,73 | 0,0810 | 0,6425 | 0,1818 |
| 64 | Banja | 18.04.2011. | + | 0,0430 | 0,3260 | 8,70 | 0,1194 | 1,3979 | 0,3594 |
| 65 | Kanal Usko | 18.04.2011. | + | 0,0491 | 0,3760 | 13,07 | 0,1103 | 1,3648 | 0,2465 |
| 66 | Mali Ston | 20.04.2011. | + | 0,0725 | 0,4325 | 29,30 | 0,1815 | 1,4430 | 0,3596 |
| 67 | Kanal Usko | 27.04.2011. | + | 0,0439 | 0,1342 | 10,36 | 0,1036 | 0,9088 | 0,2230 |
| 68 | Banja | 27.04.2011. | + | 0,0307 | 0,3083 | 10,60 | 0,1061 | 1,1392 | 0,2158 |
| 69 | Bistrina | 27.04.2011. | + | 0,0553 | 0,1829 | 17,70 | 0,1300 | 1,1571 | 0,2424 |
| 70 | Mali Ston | 27.04.2011. | + | 0,0585 | 0,2418 | 10,75 | 0,1153 | 1,3841 | 0,2106 |
| 71 | Brijesta | 27.04.2011. | + | 0,0325 | 0,2264 | 19,22 | 0,1664 | 1,7632 | 0,3139 |
| 72 | Sutvid | 27.04.2011. | + | 0,0524 | 0,2296 | 13,83 | 0,1353 | 1,1025 | 0,2399 |
| 73 | Bistrina | 29.04.2011. | + | 0,0308 | 0,2054 | 30,10 | 0,0694 | 0,7507 | 0,1563 |
| 74 | Kanal Usko | 02.05.2011. | + | 0,0391 | 0,1719 | 9,39 | 0,1721 | 1,1515 | 0,2717 |
| 75 | Brijesta | 02.05.2011. | - | 0,0408 | 0,4687 | 18,11 | 0,4013 | 0,8093 | 0,2198 |
| 76 | Sutvid | 02.05.2011. | + | 0,0474 | 0,1337 | 13,25 | 0,1430 | 0,9762 | 0,2417 |
| 77 | Mlinice | 04.05.2011. | - | 0,0423 | 0,3188 | 35,73 | 0,1309 | 3,6437 | 0,2663 |
| 78 | Banja | 04.05.2011. | + | 0,0434 | 0,1977 | 11,08 | 0,2267 | 0,8228 | 0,2855 |
| 79 | Kanal Usko | 04.05.2011. | - | 0,0577 | 0,5177 | 13,89 | 0,3646 | 1,0315 | 1,3466 |
| 80 | Mali Ston | 04.05.2011. | + | 0,0547 | 0,3531 | 13,19 | 0,0925 | 1,0210 | 0,2484 |
| 81 | Bistrina | 04.05.2011. | + | 0,0325 | 0,3248 | 8,21 | 0,3192 | 0,7554 | 0,2546 |
| 82 | Brijesta | 04.05.2011. | + | 0,0331 | 0,2888 | 14,40 | 0,1166 | 1,3598 | 0,2567 |
| 83 | Sobra | 04.05.2011. | - | 0,0414 | 0,2872 | 8,52 | 0,1321 | 0,9279 | 0,1759 |
| 84 | Kanal Usko | 06.05.2011. | + | 0,0933 | 0,2879 | 32,30 | 0,0941 | 1,3770 | 0,3100 |

§ 4. Rezultati

| | | | | | | | | | |
|-----|------------|-------------|---|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 85 | Sutvid | 06.05.2011. | - | 0,0483 | 0,2615 | 10,09 | 0,1264 | 0,9937 | 0,2130 |
| 86 | Mali Ston | 09.05.2011. | - | 0,0708 | 0,2457 | 31,40 | 0,1510 | 1,2647 | 0,1357 |
| 87 | Banja | 11.05.2011. | - | 0,0359 | 0,2768 | 18,61 | 0,1184 | 1,7471 | 0,2166 |
| 88 | Mali Ston | 13.05.2011. | - | 0,0471 | 0,2709 | 18,65 | 0,0727 | 0,5104 | 0,1402 |
| 89 | Sutvid | 13.05.2011. | - | 0,0607 | 0,4022 | 16,83 | 0,0802 | 1,0372 | 0,1665 |
| 90 | Mali Ston | 19.05.2011. | + | 0,0703 | 0,1647 | 27,03 | 0,1554 | 1,1556 | 0,2677 |
| 91 | Sutvid | 19.05.2011. | + | 0,0462 | 0,3517 | 22,76 | 0,0885 | 0,9241 | 0,1792 |
| 92 | Mali Ston | 25.05.2011. | + | 0,0354 | 0,1345 | 19,62 | 0,0997 | 1,0480 | 0,1034 |
| 93 | Sutvid | 27.05.2011. | + | 0,0399 | 0,1778 | 17,03 | 0,0913 | 0,7814 | 0,2214 |
| 94 | Brijesta | 27.05.2011. | + | 0,0728 | 0,1482 | 16,65 | 0,0809 | 0,7655 | 0,1811 |
| 95 | Kanal Usko | 01.06.2011. | + | 0,0730 | 0,2122 | 22,14 | 0,0920 | 0,6215 | 0,1854 |
| 96 | Brijesta | 03.06.2011. | + | 0,0792 | 0,3099 | 28,08 | 0,1701 | 1,0830 | 0,2980 |
| 97 | Brijesta | 08.06.2011. | + | 0,0423 | 0,2545 | 30,83 | 0,1585 | 0,9073 | 0,2947 |
| 98 | Brijesta | 10.06.2011. | + | 0,0658 | 0,2891 | 20,43 | 0,1027 | 0,9876 | 0,1508 |
| 99 | Sutvid | 10.06.2011. | + | 0,0464 | 0,3021 | 23,11 | 0,1346 | 1,2317 | 0,2770 |
| 100 | Bistrina | 14.06.2011. | + | 0,0372 | 0,3179 | 20,44 | 0,1109 | 0,8455 | 0,2573 |
| 101 | Kanal Usko | 14.06.2011. | + | 0,0314 | 0,1630 | 19,44 | 0,1524 | 0,8157 | 0,2105 |
| 102 | Brijesta | 14.06.2011. | + | 0,0700 | 0,3186 | 31,23 | 0,0933 | 1,0861 | 0,1876 |
| 103 | Banja | 17.06.2011. | + | 0,0468 | 0,2951 | 22,87 | 0,0735 | 0,7574 | 0,2013 |
| 104 | Brijesta | 17.06.2011. | + | 0,0381 | 0,2142 | 21,74 | 0,1222 | 0,6541 | 0,1723 |
| 105 | Sutvid | 17.06.2011. | + | 0,0588 | 0,3101 | 25,99 | 0,0982 | 0,7295 | 0,0588 |
| 106 | Banja | 20.06.2011. | + | 0,0571 | 0,2869 | 28,00 | 0,0775 | 0,8090 | 0,1591 |
| 107 | Bistrina | 20.06.2011. | + | 0,0760 | 0,2732 | 28,99 | 0,0891 | 0,7953 | 0,1848 |
| 108 | Mali Ston | 20.06.2011. | + | 0,0553 | 0,2261 | 21,68 | 0,1465 | 0,9915 | 0,1337 |
| 109 | Brijesta | 20.06.2011. | + | - | - | 28,78 | 0,0990 | 0,8006 | 0,1835 |
| 110 | Sutvid | 20.06.2011. | + | 0,0454 | 0,1621 | 9,42 | 0,0831 | 0,8471 | 0,0923 |
| 111 | Brijesta | 27.06.2011. | + | 0,0387 | 0,3214 | 28,78 | 0,1455 | 1,0090 | 0,1429 |
| 112 | Sutvid | 27.06.2011. | + | 0,0477 | 0,2870 | 23,64 | 0,1657 | 1,0129 | 0,2045 |
| 113 | Banja | 27.06.2011. | + | 0,0553 | 0,1926 | 27,40 | 0,0866 | 0,8620 | 0,1759 |
| 114 | Kanal Usko | 27.06.2011. | + | 0,0216 | 0,1467 | 14,67 | 0,1874 | 1,0329 | 0,1272 |
| 115 | Bistrina | 27.06.2011. | + | 0,0641 | 0,2433 | 18,60 | 0,0809 | 0,8885 | 0,1539 |
| 116 | Kanal Usko | 27.06.2011. | + | 0,0227 | 0,1764 | 17,54 | 0,1939 | 0,6779 | 0,1245 |
| 117 | Brijesta | 27.06.2011. | + | 0,0640 | 0,1895 | 22,24 | 0,0808 | 0,8489 | 0,1676 |
| 118 | Sutvid | 27.06.2011. | + | 0,0506 | 0,1667 | 26,90 | 0,1059 | 1,1007 | 0,2027 |

Pri mjerenju masenih udjela metala Cd i Pb metodom elektrotermičke atomizacije prilikom prelijevanja uzorka u grafitnu kivetu isti uzorak se prolio pa nedostaju rezultati za četiri mjerenja (u tablici 7 označeni s -).

4.2. Vremenska raspodjela metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša

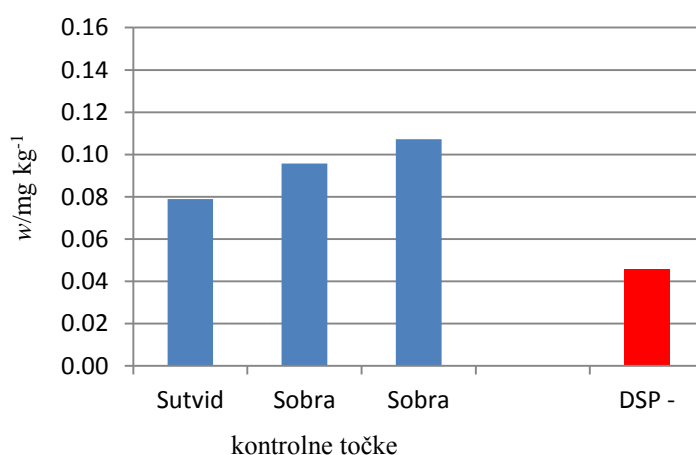
Na slikama 16-51 prikazana je raspodjela masenih udjela Cd, Pb, Zn, Cu, Cr i Ni od siječnja do lipnja 2011. godine. Vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u DSP+ uzorcima školjkaša na slikama su prikazani plavim stupcima i uspoređene su sa srednjom vrijednosti masenih udjela istog metala u DSP– uzorcima školjkaša koje su prikazane crvenim stupcem.

Tablica 8. Srednje vrijednosti masenih udjela Cd, Pb, Zn, Cu, Cr i Ni (w/mg kg⁻¹) u mekom (mokrom) tkivu DSP– uzoraka

| broj uzoraka | Cd | Pb | Zn | Cu | Cr | Ni |
|--------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 19 | 0,046 | 0,291 | 15,658 | 0,935 | 0,154 | 0,200 |

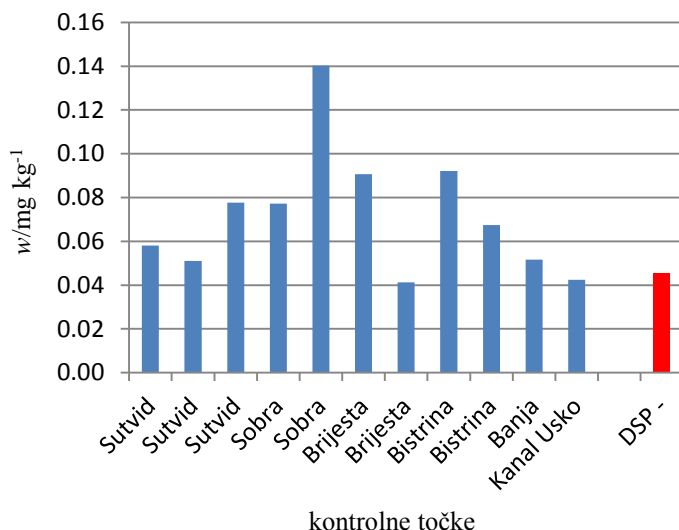
4.2.1. Vremenska raspodjela kadmija

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Cd u DSP + uzorcima dagnji u siječnju iznosi 0,0789 mg kg⁻¹, a najviša 0,1072 mg kg⁻¹. Sve vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima iz siječnja više su od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima koja iznosi 0,0455 mg kg⁻¹.



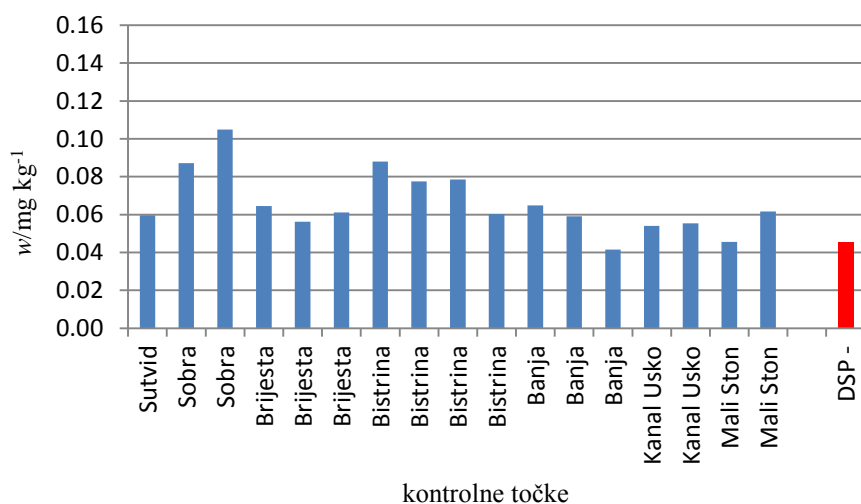
Slika 16. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima iz siječnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Cd izmjerene u veljači u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0413 mg kg⁻¹ do 0,1403 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Cd u dva DSP+ uzorka niži su od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima, a u ostalih 9 uzoraka su viši.



Slika 17. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima iz veljače 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

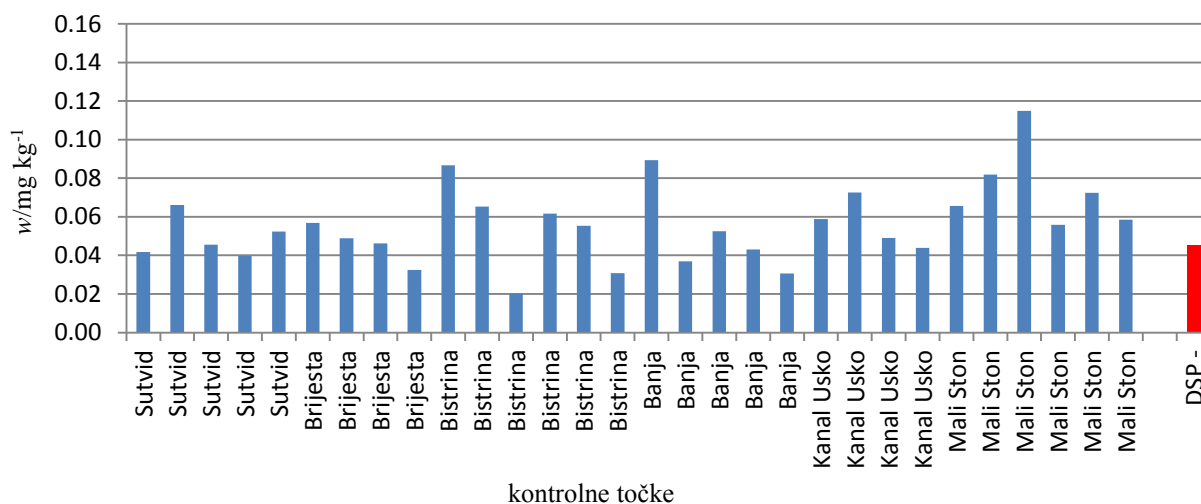
Vrijednosti masenih udjela Cd izmjerene u ožujku u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0416 mg kg⁻¹ do 0,1050 mg kg⁻¹. Maseni udio Cd u jednom DSP+ uzorku niži je od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima, a u ostalih 16 uzoraka su viši.



Slika 18. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima iz ožujka 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

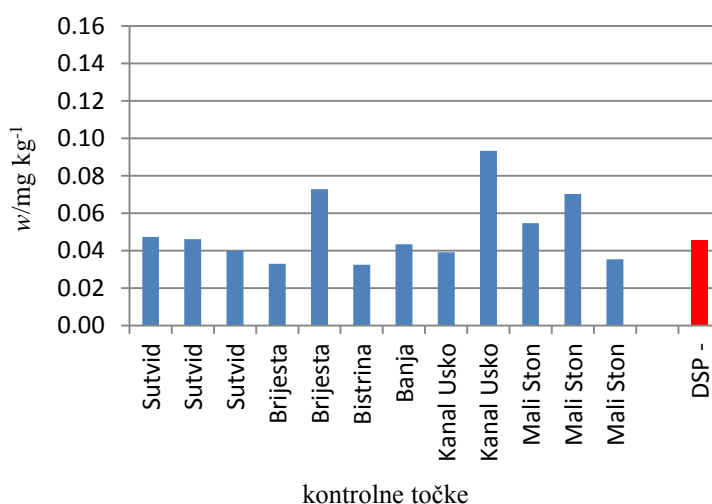
§ 4. Rezultati

Vrijednosti masenih udjela Cd izmjerene u travnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0204 mg kg⁻¹ do 0,1150 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Cd u 9 DSP+ uzoraka niži su od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima, a u ostalih 21 uzoraka su viši.



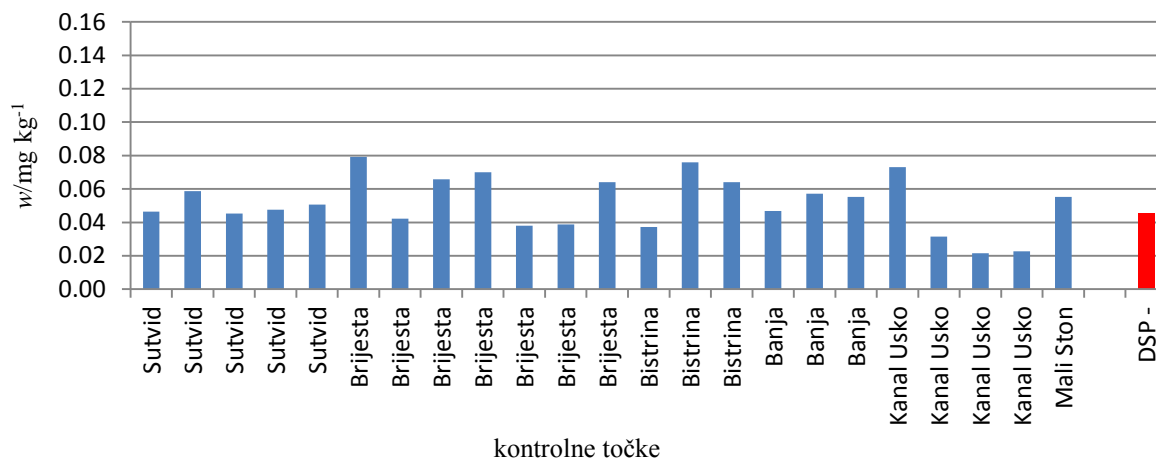
Slika 19. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima iz travnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Cd izmjerene u svibnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0325 mg kg⁻¹ do 0,0933 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Cd u 6 DSP+ uzoraka niži su od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima, a u ostalih 6 uzoraka su viši.



Slika 20. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima iz svibnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

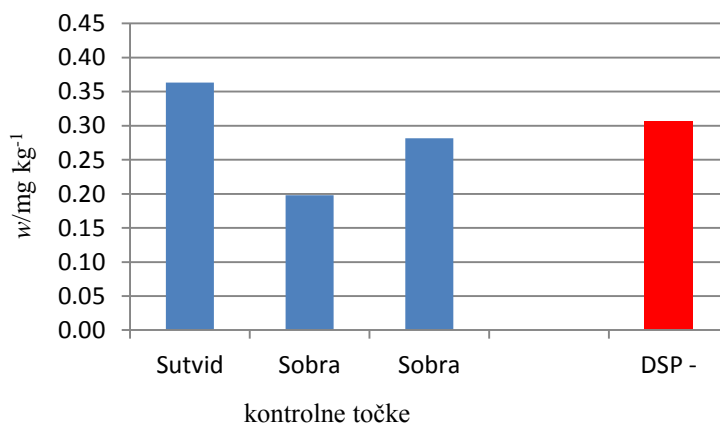
Vrijednosti masenih udjela Cd izmjerene u lipnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0216 mg kg⁻¹ do 0,0792 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Cd u 8 DSP+ uzoraka niži su od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima, a u ostalih 15 uzoraka su viši.



Slika 21. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima iz lipnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

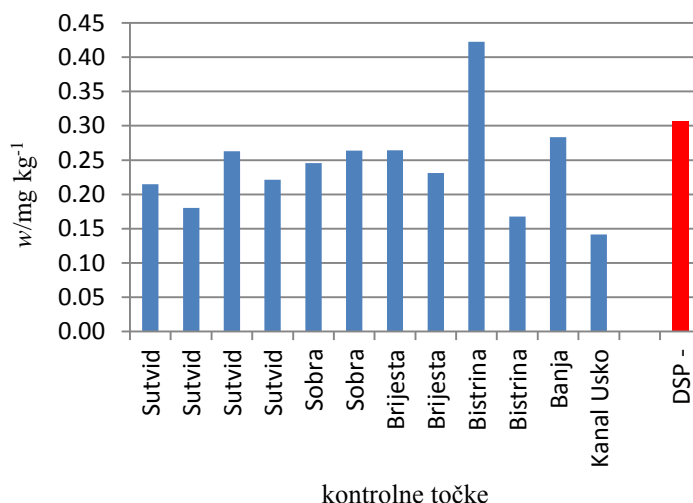
4.2.2. Vremenska raspodjela olova

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima dagnji u siječnju iznosi 0,1979 mg kg⁻¹, a najviša 0,3633 mg kg⁻¹. Jedna vrijednost masenog udjela Pb u DSP+ uzorcima iz siječnja viša je od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima koja iznosi 0,3061 mg kg⁻¹, a dvije su niže.



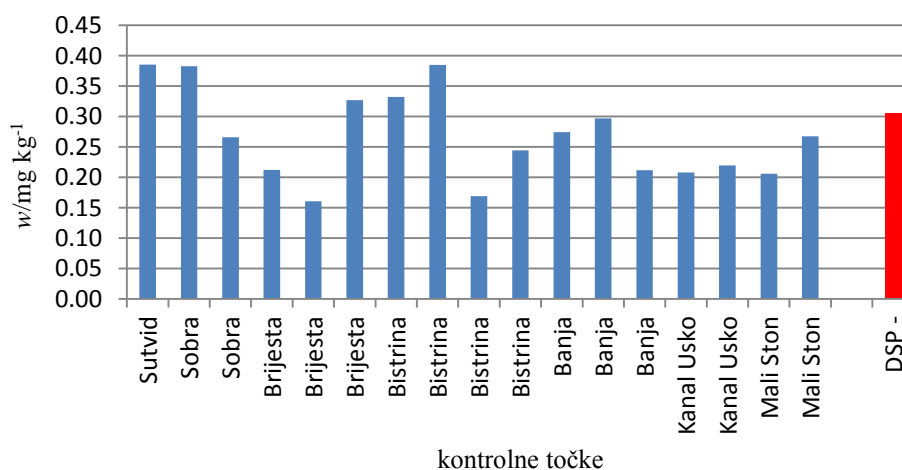
Slika 22. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima iz siječnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Pb izmjerene u veljači u DSP+ uzorcima kreću se od 0,1418 mg kg⁻¹ do 0,4224 mg kg⁻¹. Maseni udio Pb u jednom DSP+ uzorku viši je od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima, a u ostalih 11 uzoraka maseni udjeli Pb su niži.



Slika 23. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima iz veljače 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

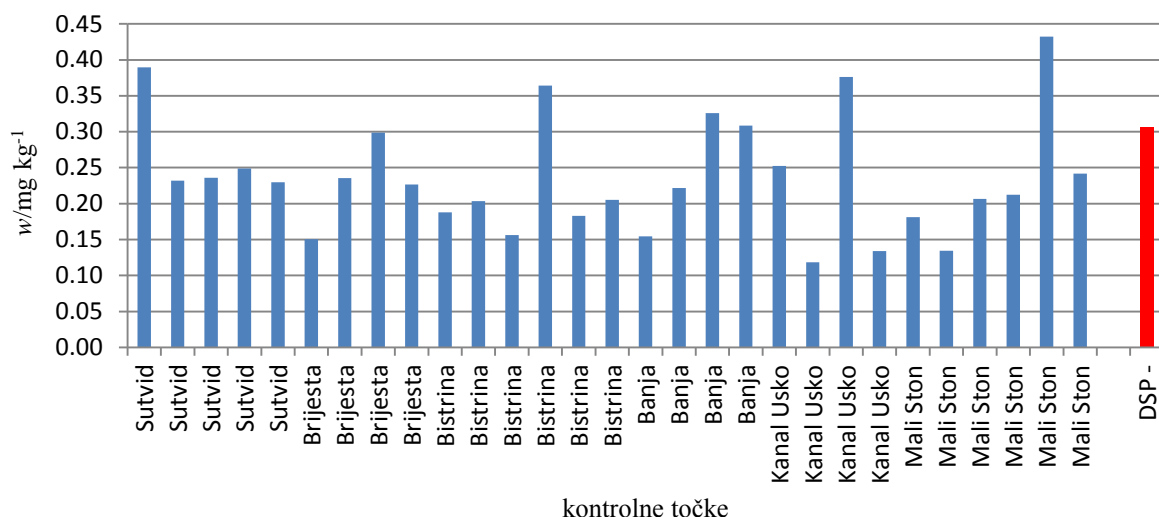
Vrijednosti masenih udjela Pb izmjerene u ožujku u DSP+ uzorcima kreću se od 0,1608 mg kg⁻¹ do 0,3856 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Pb u 5 DSP+ uzoraka viši su od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima, a u 12 uzoraka su niži.



Slika 24. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima iz ožujka 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

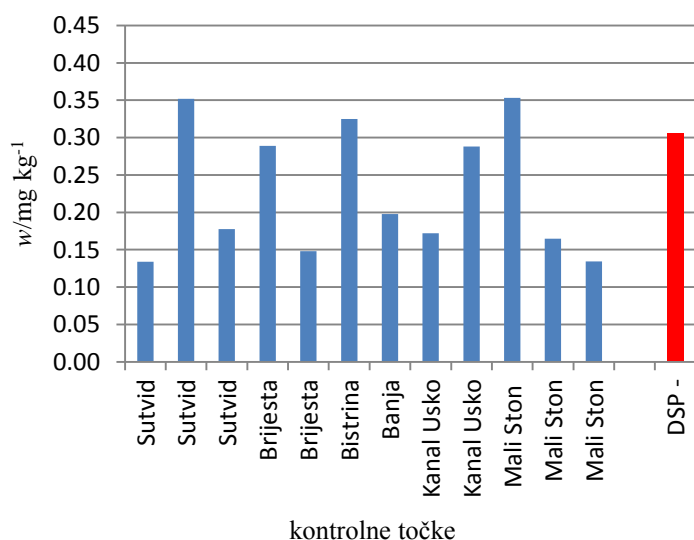
§ 4. Rezultati

Vrijednosti masenih udjela Pb izmjerene u travnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,1185 mg kg⁻¹ do 0,4325 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Pb u 6 DSP+ uzoraka viši su od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima, a u 23 uzorka su niži.



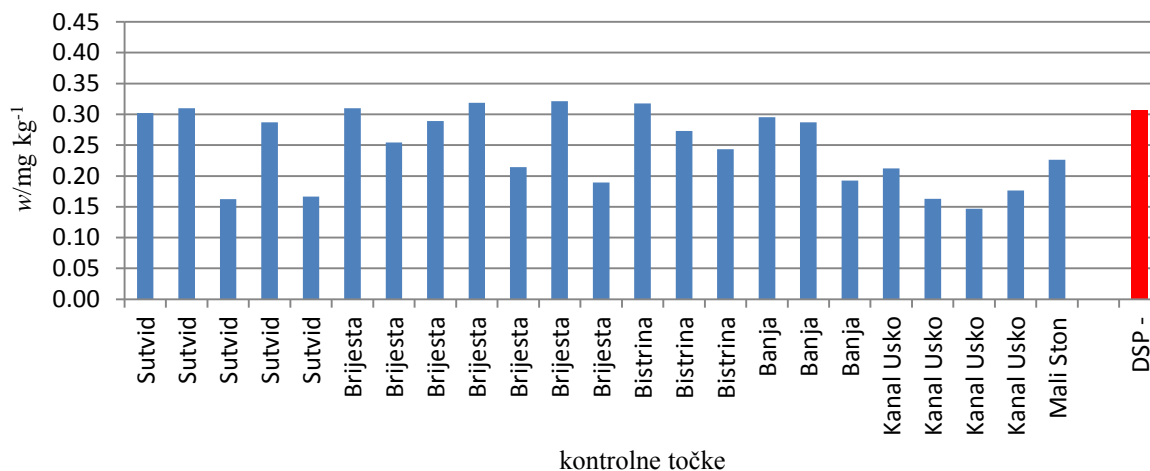
Slika 25. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima iz travnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Pb izmjerene u svibnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,1337 mg kg⁻¹ do 0,3531 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Pb u 3 DSP+ uzorka viši su od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima, a u 9 uzoraka su niži.



Slika 26. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima iz svibnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

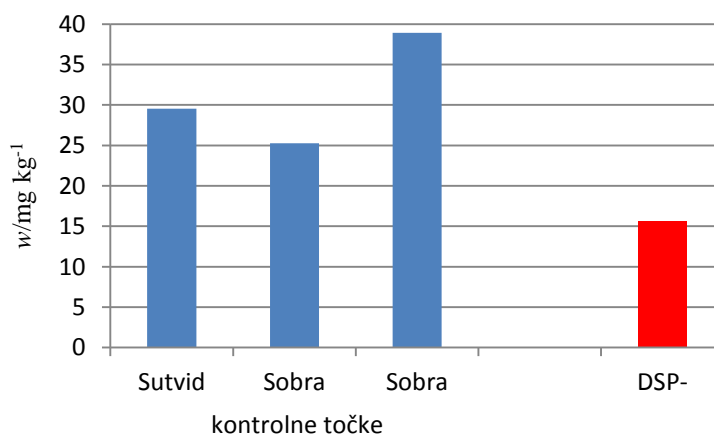
Vrijednosti masenih udjela Pb izmjerene u lipnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,1467 mg kg⁻¹ do 0,3214 mg kg⁻¹. Maseni udjeli Pb u 5 DSP+ uzoraka viši su od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima, a u 18 uzorka su niži.



Slika 27. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima iz lipnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

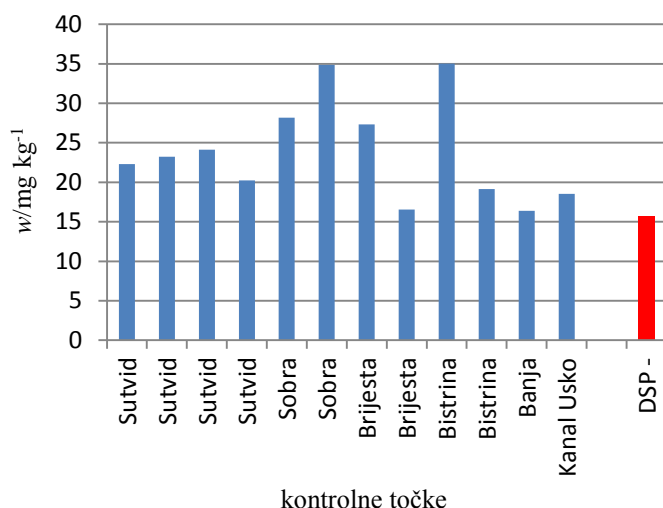
4.2.3. Vremenska raspodjela cinka

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima dagnji u siječnju iznosi 25,2585 mg kg⁻¹, a najviša 38,9059 mg kg⁻¹. Sve 3 vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima iz siječnja više su od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima koja iznosi 15,6578 mg kg⁻¹.



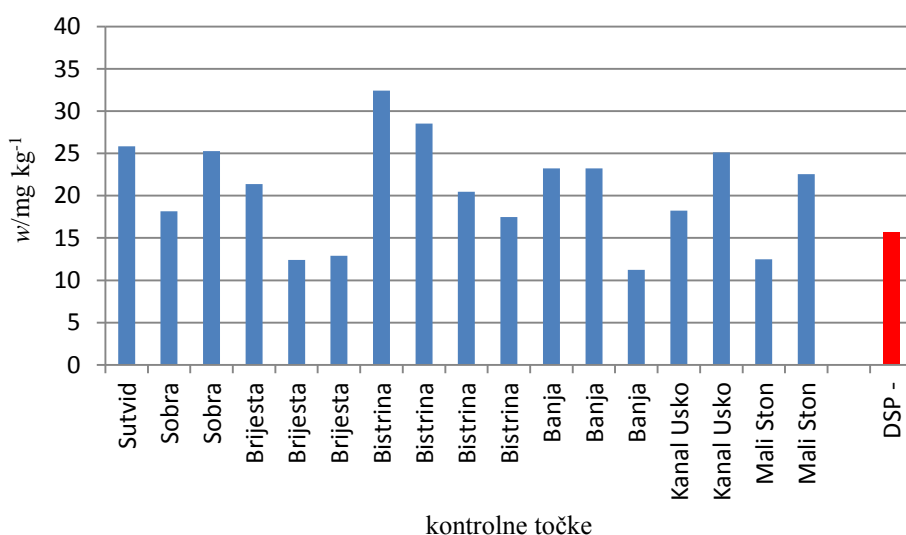
Slika 28. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima iz siječnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Zn izmjerene u veljači u DSP+ uzorcima kreću se od 16,3891 mg kg⁻¹ do 35,1403 mg kg⁻¹. Svih 12 vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima više su od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima .



Slika 29. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima iz veljače 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

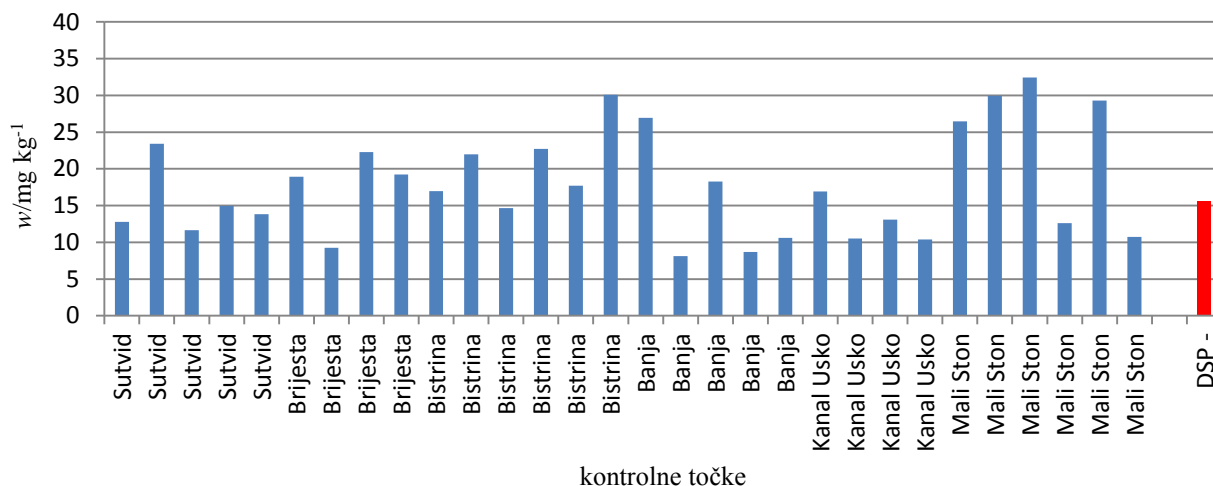
Vrijednosti masenih udjela Zn izmjerene u ožujku u DSP+ uzorcima kreću se od 11,2180 mg kg⁻¹ do 32,4351 mg kg⁻¹. Vrijednosti masenih udjela Zn u 13 DSP+ uzoraka više su od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima, a u 4 uzorka su niže.



Slika 30. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima iz ožujka 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

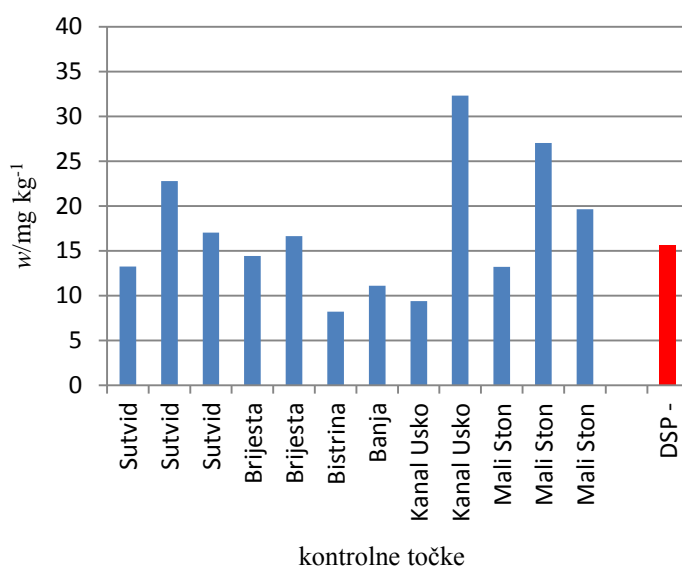
§ 4. Rezultati

Vrijednosti masenih udjela Zn izmjerene u travnju u DSP+ uzorcima kreću se od 8,1182 mg kg⁻¹ do 32,4318 mg kg⁻¹. Vrijednosti masenih udjela Zn u 16 DSP+ uzoraka više su od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima, a u 14 uzoraka su niže.



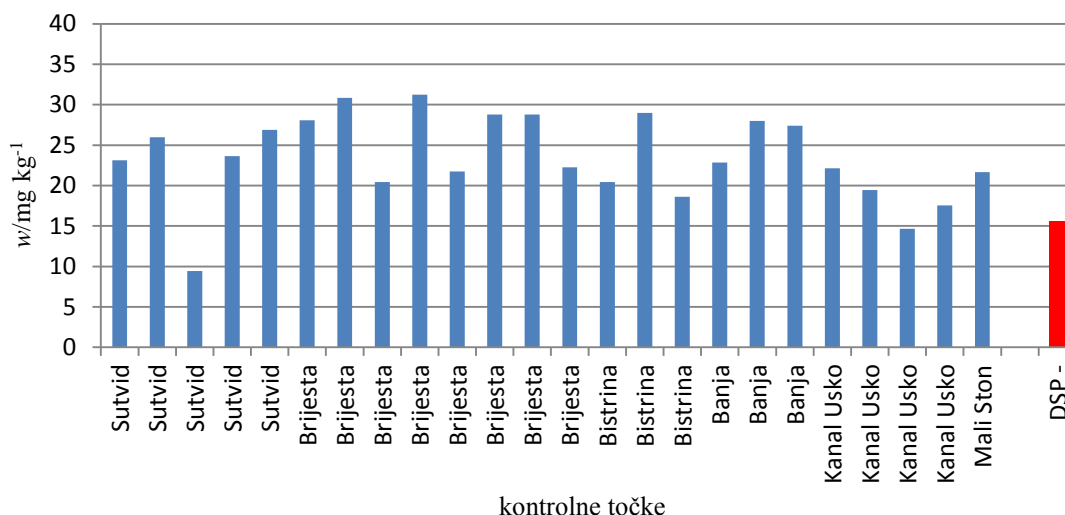
Slika 31. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima iz travnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Zn izmjerene u svibnju u DSP+ uzorcima kreću se od 8,2073 mg kg⁻¹ do 32,3045 mg kg⁻¹. Vrijednosti masenih udjela Zn u 6 DSP+ uzoraka više su od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima, a u 6 uzoraka su niže.



Slika 32. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima iz svibnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

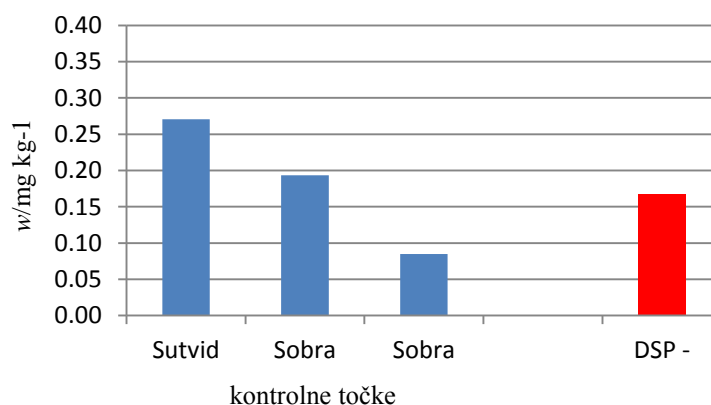
Vrijednosti masenih udjela Zn izmjerene u lipnju u DSP+ uzorcima kreću se od 9,4213 mg kg⁻¹ do 31,2267 mg kg⁻¹. Vrijednosti masenih udjela Zn u 22 DSP+ uzorka više su od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima, a u 2 uzorka su niže.



Slika 33. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima iz lipnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

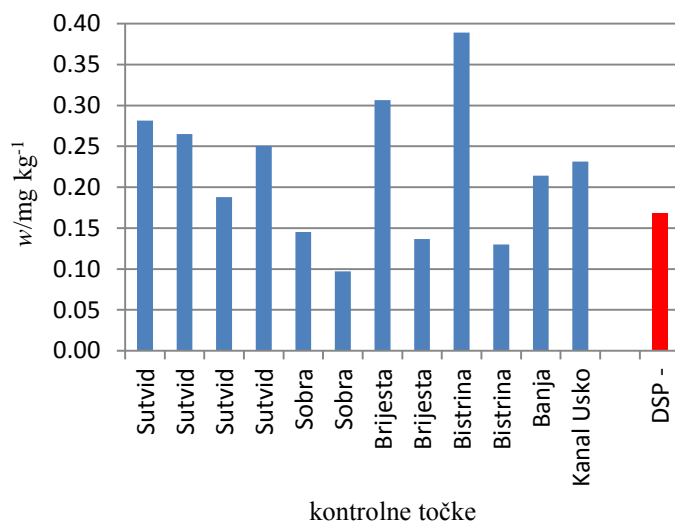
4.2.5. Vremenska raspodjela kroma

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima dagnji u siječnju iznosi 0,0847 mg kg⁻¹, a najviša 0,2708 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima iz siječnja dvije su više, a jedna niža od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima koja iznosi 0,1681 mg kg⁻¹.



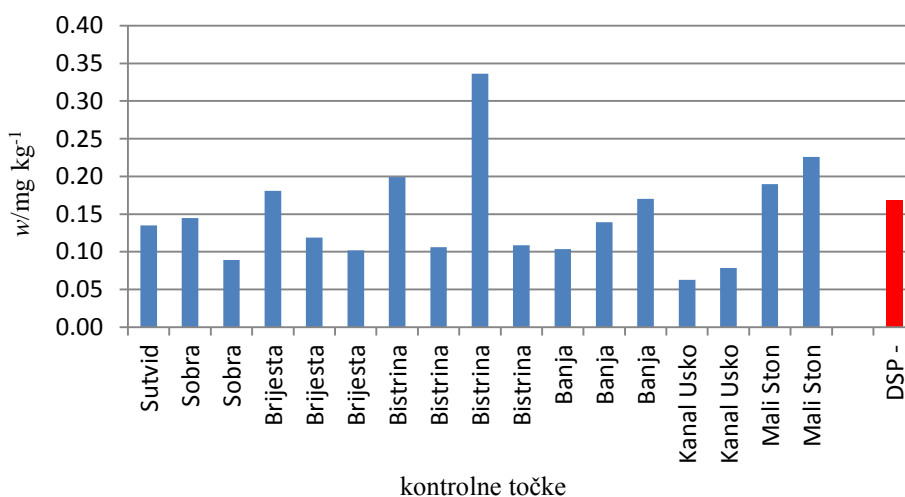
Slika 34. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima iz siječnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Cr izmjerene u veljači u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0973 mg kg⁻¹ do 0,3892 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 8 ih je viših, a 4 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 35. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima iz veljače 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

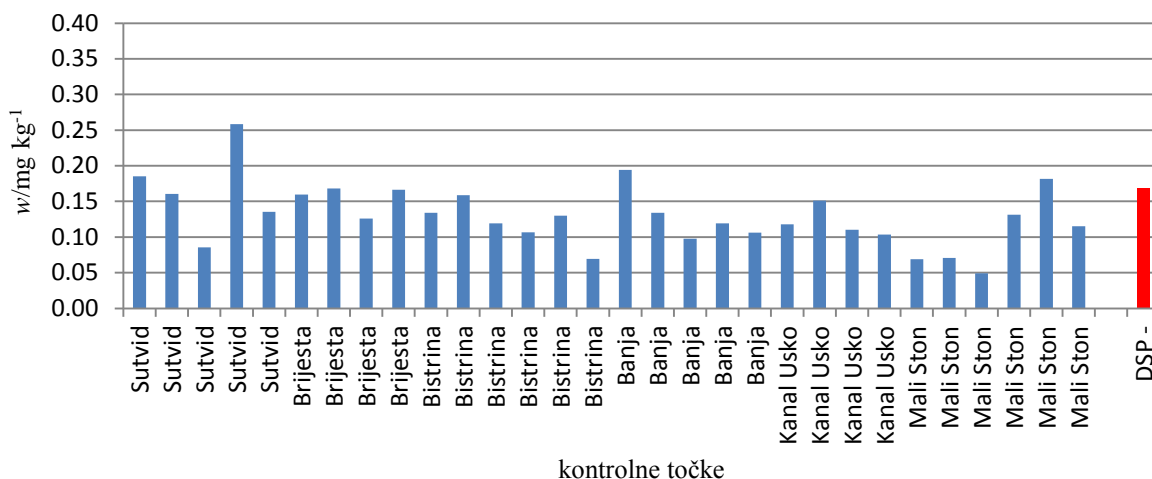
Vrijednosti masenih udjela Cr izmjerene u ožujku u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0628 mg kg⁻¹ do 0,3363 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 6 ih je viših, a 11 ih je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 36. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima iz veljače 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

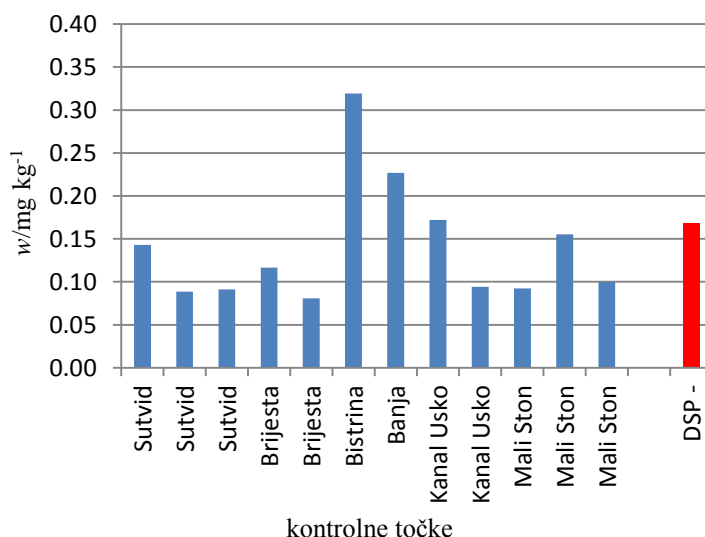
§ 4. Rezultati

Vrijednosti masenih udjela Cr izmjerene u travnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0492 mg kg⁻¹ do 0,2584 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 4 su više, 26 ih je nižih, a jedna se podudara sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



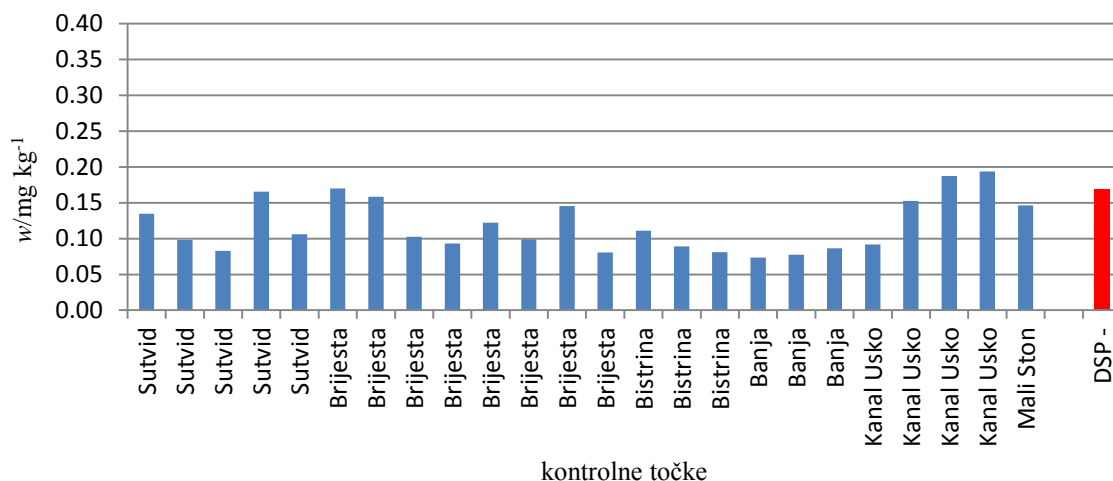
Slika 37. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima iz travnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Cr izmjerene u svibnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0809 mg kg⁻¹ do 0,3192 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 3 su više, a 9 ih je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 38. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima iz svibnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

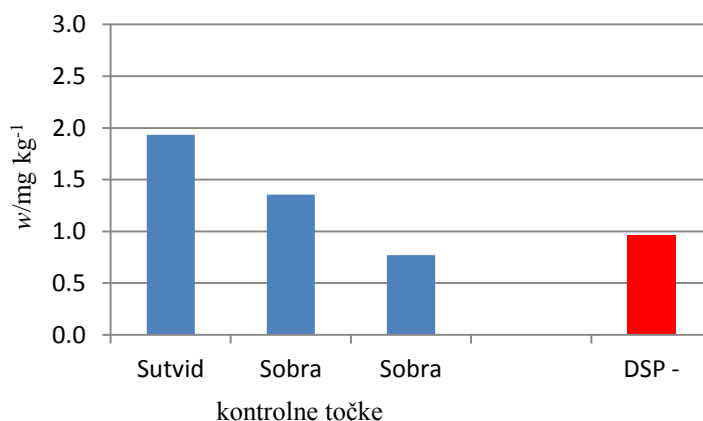
Vrijednosti masenih udjela Cr izmjerene u lipnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,0808 mg kg⁻¹ do 0,1939 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 3 su više, a 21 je niža od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 39. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima iz lipnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

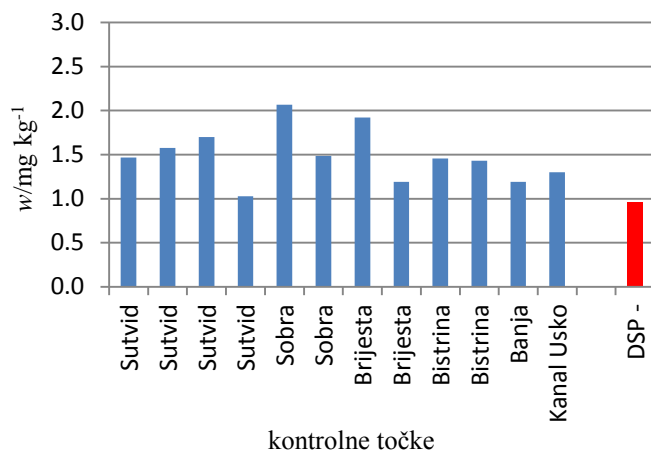
4.2.4. Vremenska raspodjela bakra

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima dagnji u siječnju iznosi 0,7719 mg kg⁻¹, a najviša 1,9338 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima iz siječnja dvije su više, a jedna niža od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima koja iznosi 0,9620 mg kg⁻¹.



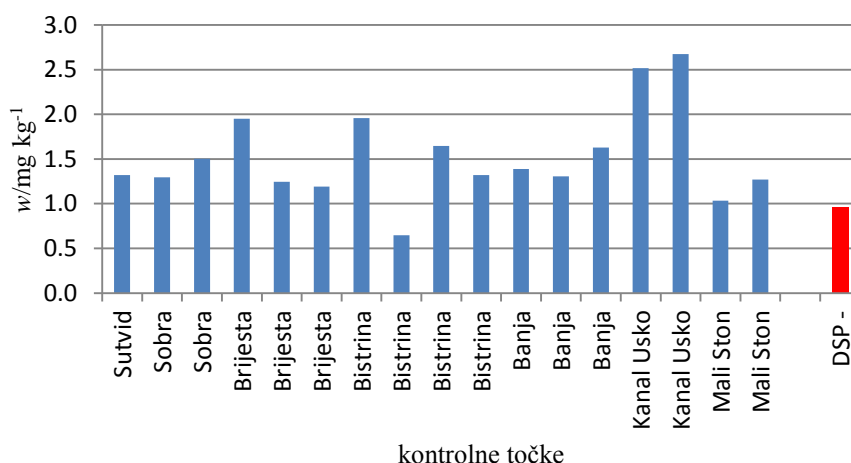
Slika 40. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima iz siječnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Cu izmjerene u veljači u DSP+ uzorcima kreću se od 1,0261 mg kg⁻¹ do 2,0674 mg kg⁻¹. Svih 12 vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima više su od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



Slika 41. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima iz veljače 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

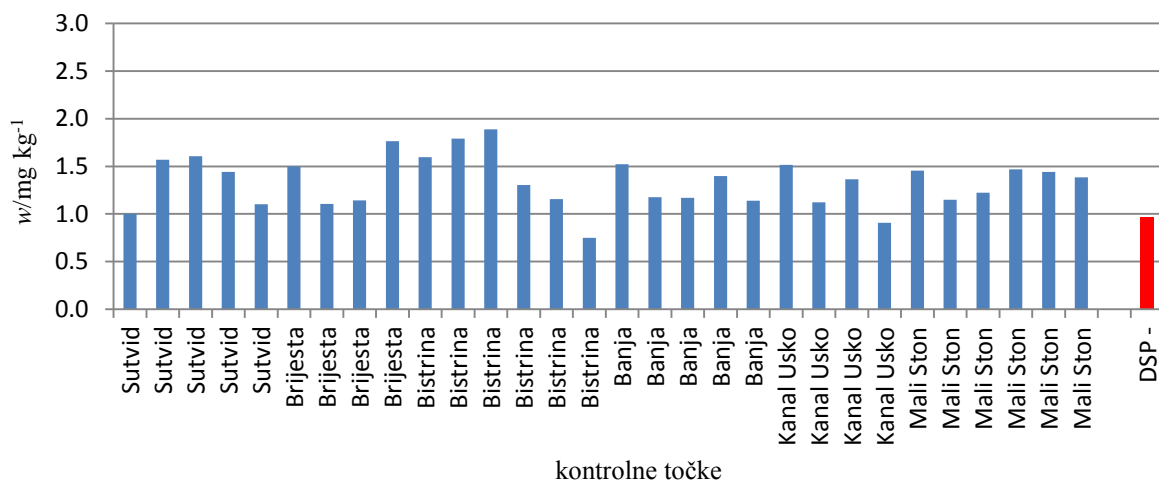
Vrijednosti masenih udjela Cu izmjerene u ožujku u DSP+ uzorcima kreću se od 0,6471 mg kg⁻¹ do 2,6732 mg kg⁻¹. Od 17 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 16 ih je viših, a jedna je niža od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



Slika 42. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima iz ožujka 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

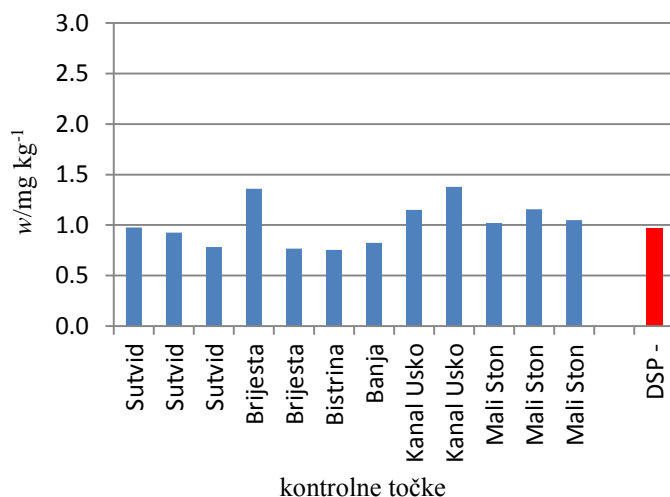
§ 4. Rezultati

Vrijednosti masenih udjela Cu izmjerene u travnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,7507 mg kg⁻¹ do 1,8884 mg kg⁻¹. Od 30 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 28 ih je viših, a dvije su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



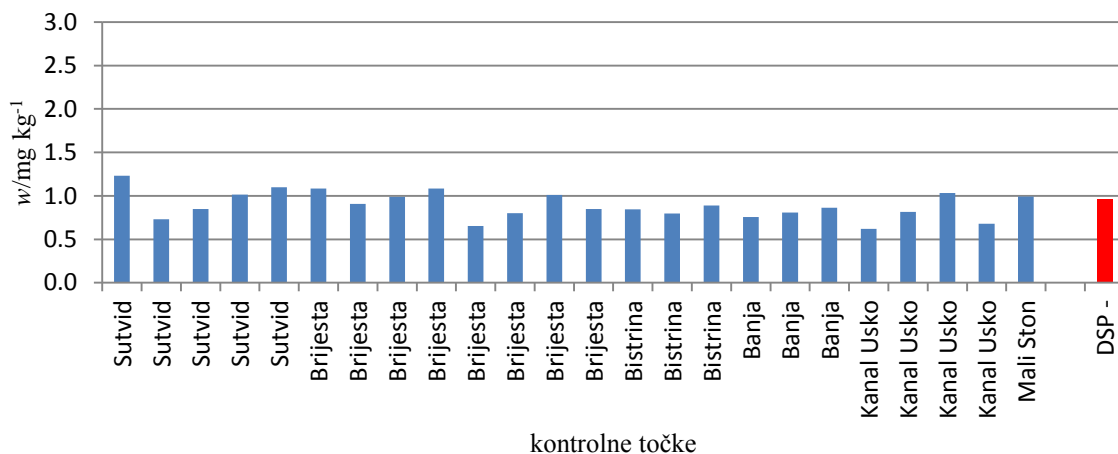
Slika 43. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima iz travnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

Vrijednosti masenih udjela Cu izmjerene u svibnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,7554 mg kg⁻¹ do 1,3770 mg kg⁻¹. Od 12 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 7 ih je viših, a 5 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



Slika 44. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima iz svibnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

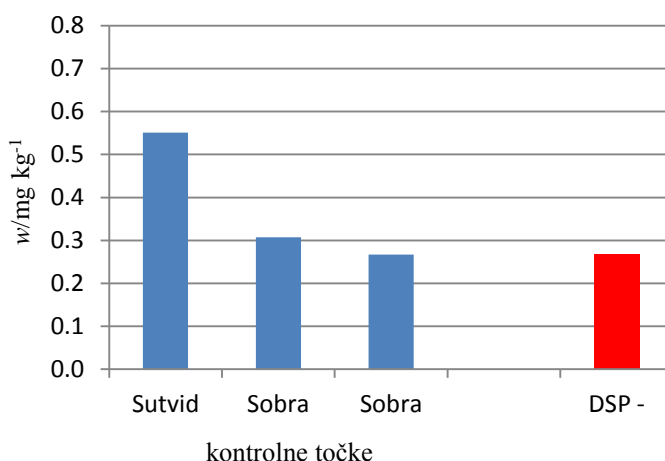
Vrijednosti masenih udjela Cu izmjerene u lipnju u DSP+ uzorcima kreću se od 0,6215 mg kg⁻¹ do 1,2317 mg kg⁻¹. Od 24 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 9 ih je viših, a 15 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



Slika 45. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima iz lipnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

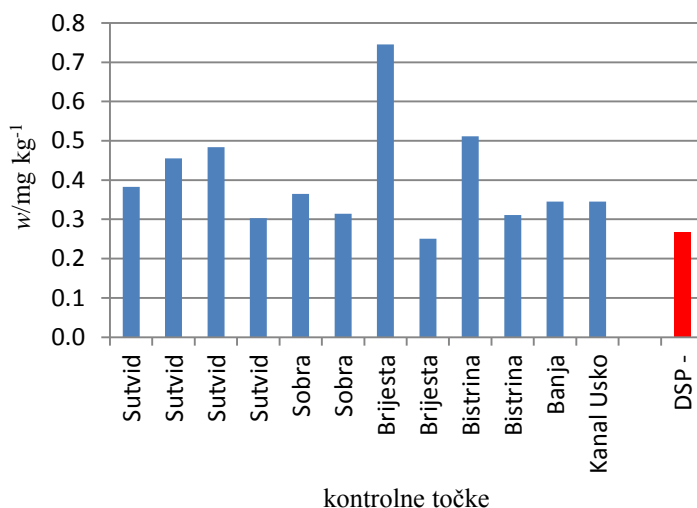
4.2.6. Vremenska raspodjela nikla

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima dagnji u siječnju iznosi 0,2673 mg kg⁻¹, a najviša 0,5507 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz siječnja dvije su više, a jedna je neznatno niža od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima koja iznosi 0,2675 mg kg⁻¹.



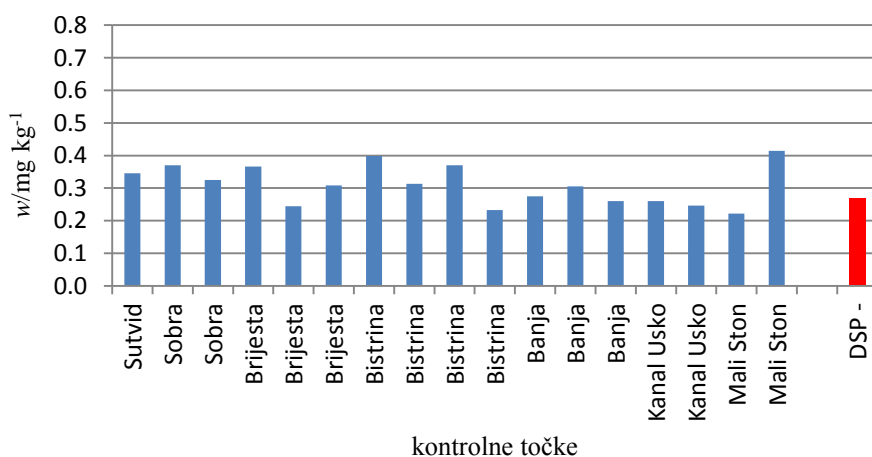
Slika 46. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz siječnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima školjakaša u veljači iznosi $0,2509 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,7452 \text{ mg kg}^{-1}$. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz siječnja 11 je viših, a jedna je niža od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



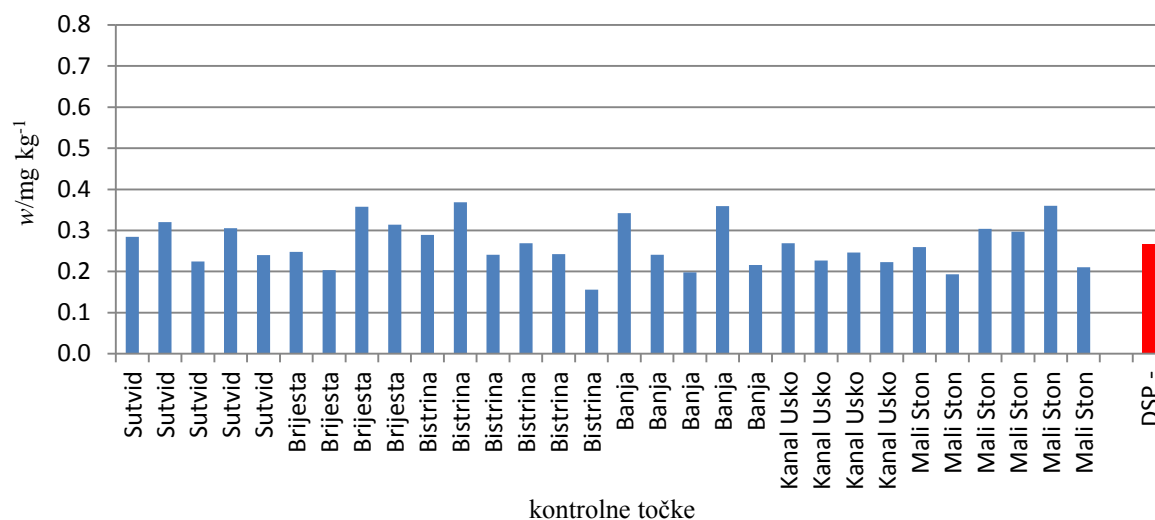
Slika 47. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz veljače 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima školjakaša u ožujku iznosi $0,2326 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,4141 \text{ mg kg}^{-1}$. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz siječnja 11 je viših, a 6 je nižih od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



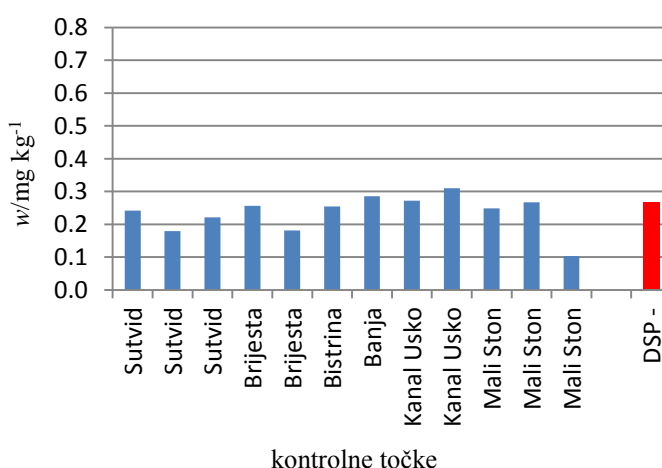
Slika 48. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz ožujka 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima školjakaša u travnju iznosi 0,1563 mg kg⁻¹, a najviša 0,3688 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz siječnja 12 je viših, a 18 je nižih od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



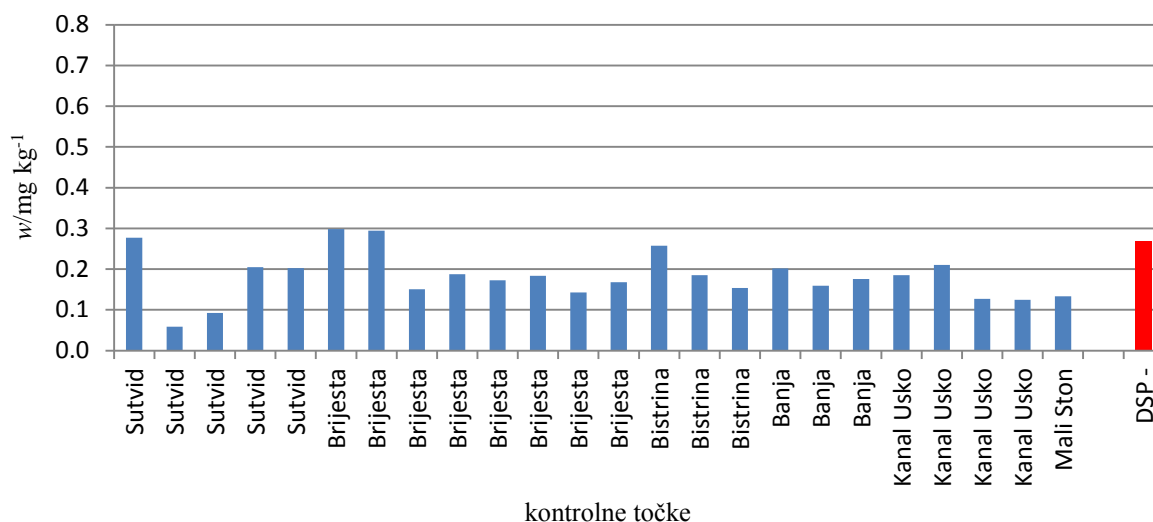
Slika 49. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz travnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima školjakaša u svibnju iznosi 0,1034 mg kg⁻¹, a najviša 0,3100 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz siječnja 3 su više, jedna je neznatno viša, a 8 je nižih od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 50. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz svibnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

Najniža izmjerena vrijednost masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima dagnji u lipnju iznosi 0,0588 mg kg⁻¹, a najviša 0,2980 mg kg⁻¹. Od izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz siječnja 3 su više, a 21 je niža od izmjerene srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 51. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima iz lipnja 2011. godine u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

4.3. Prostorna raspodjela metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša

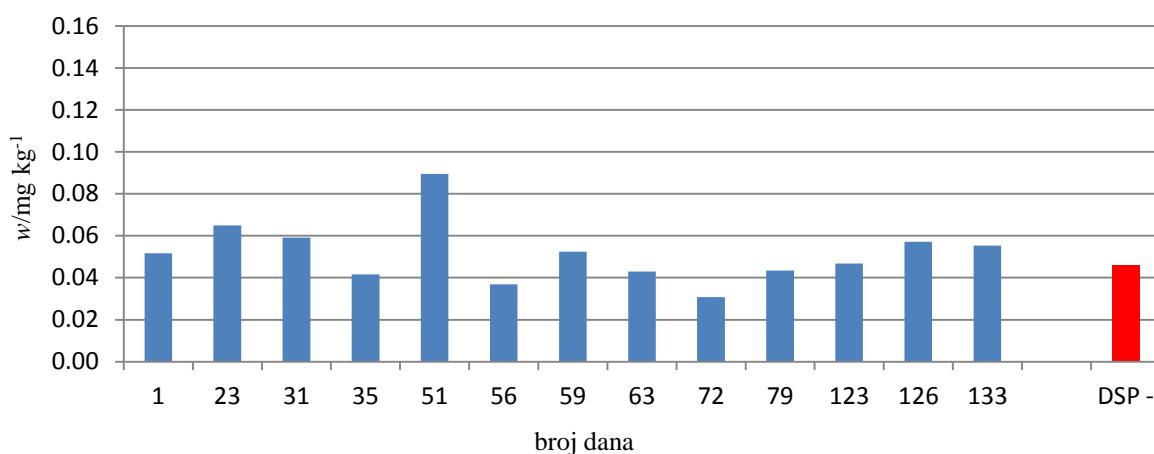
Na slikama 52-93 prikazana je raspodjela vrijednosti masenih udjela Cd, Pb, Zn, Cu, Cr i Ni na sedam kontrolnih točaka (slika 12, tablica 1.). Uzorci korišteni za analizu sadržaja metala u tragovima u uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Banja sakupljeni su u razdoblju od 14. 02. 2011. do 27. 06. 2011.; na kontrolnoj točki Bistrina od 08. 02. 2011. do 27. 06. 2011.; na kontrolnoj točki Brijesta od 01. 02. 2011. do 27. 06. 2011.; na kontrolnoj točki Kanal Usko od 22. 02. 2011. do 27. 06. 2011.; na kontrolnoj točki Mali Ston od 28. 03. 2011. do 20. 06. 2011.; na kontrolnoj točki Sobra od 24. 01. 2011. do 23. 03. 2011. te na kontrolnoj točki Sutvid od 24.01.2011. do 27. 06. 2011.

Na apscisi grafova nanoseno je vrijeme proteklo između sakupljanja uzoraka u danima, a na ordinati vrijednosti izmjerenih masenih udjela (mg kg⁻¹) pojedinih metala. Vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u DSP+ uzorcima školjkaša na slikama su

prikazani plavim stupcima i uspoređene su sa srednjom vrijednosti masenih udjela istog metala u DSP– uzorcima školjaka koje su prikazane crvenim stupcem.

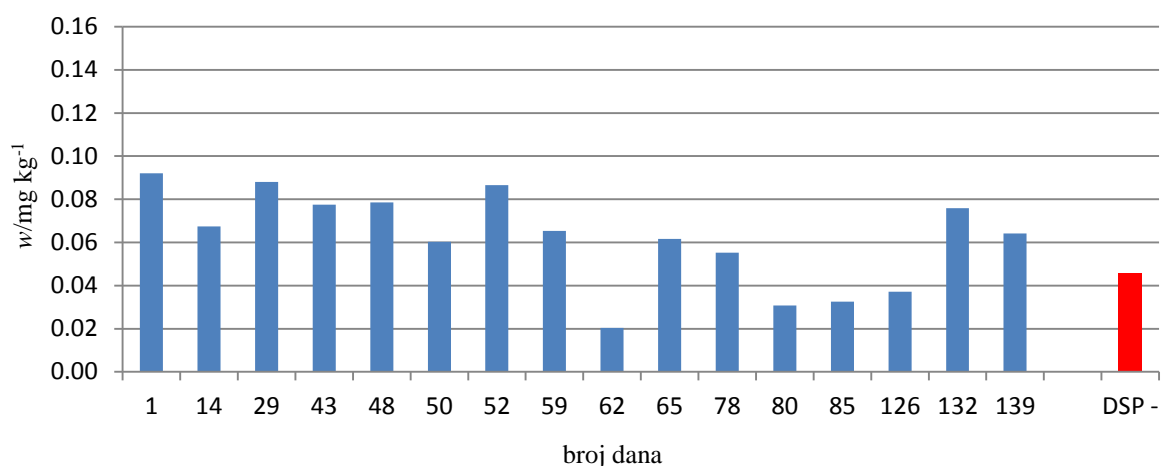
4.3.1. Prostorna raspodjela kadmija

Najniža vrijednost masenih udjela Cd u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Banja iznosi $0,0307 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,0894 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima 8 ih je viših, a 5 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima.



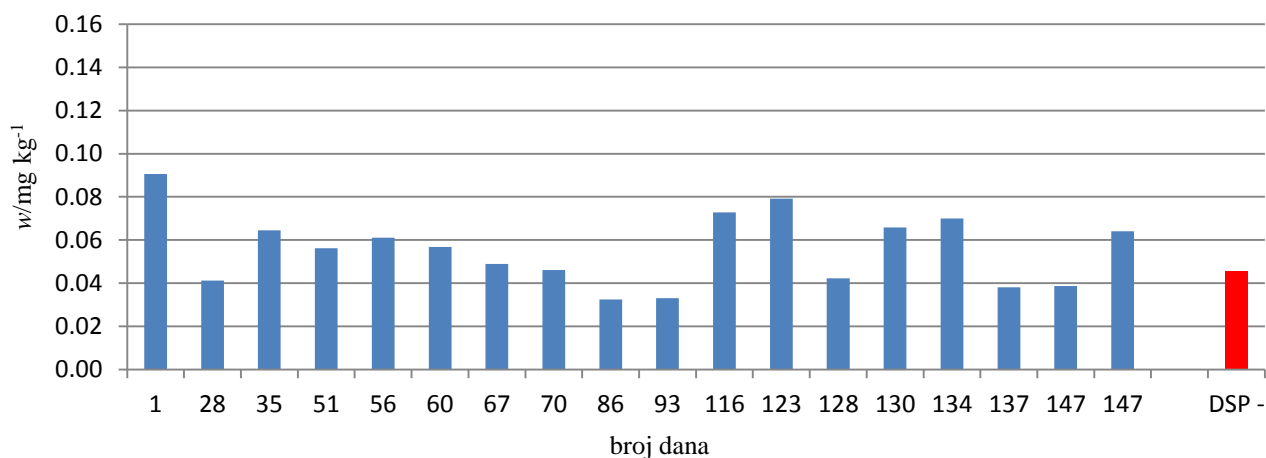
Slika 52. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Banja u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cd u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Bistrina iznosi $0,0204 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,0921 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 16 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima 12 ih je viših, a 4 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima.



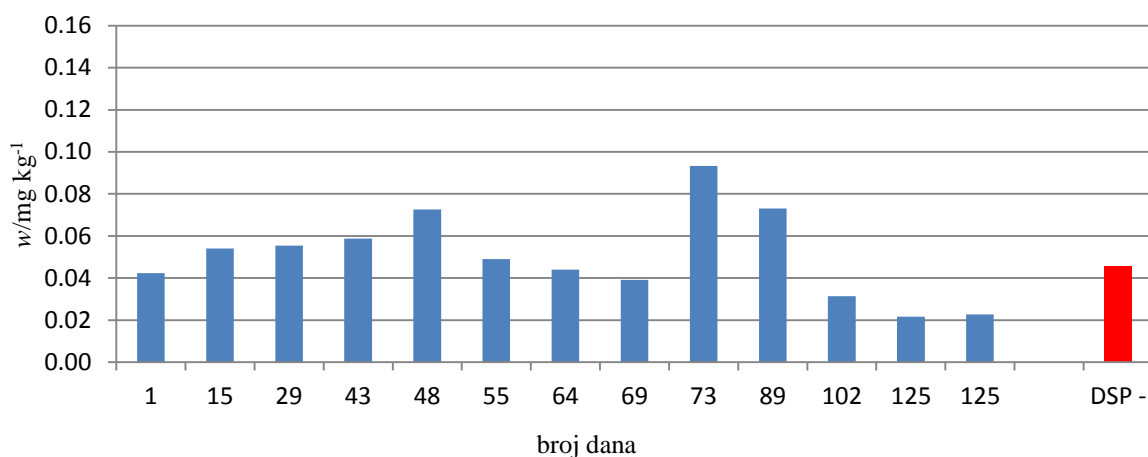
Slika 53. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Bistrina u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cd u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Brijesta iznosi 0,0325 mg kg⁻¹, a najviša 0,0906 mg kg⁻¹. Od 18 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima 12 ih je viših, a 6 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima.



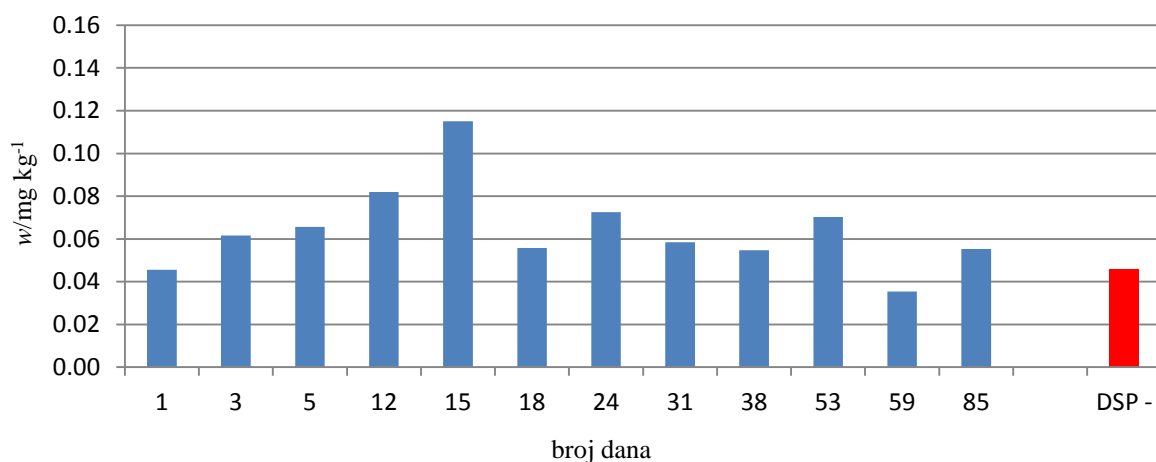
Slika 54. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Brijesta u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cd u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko iznosi 0,0216 mg kg⁻¹, a najviša 0,0933 mg kg⁻¹. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima 7 ih je viših, a 6 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima.



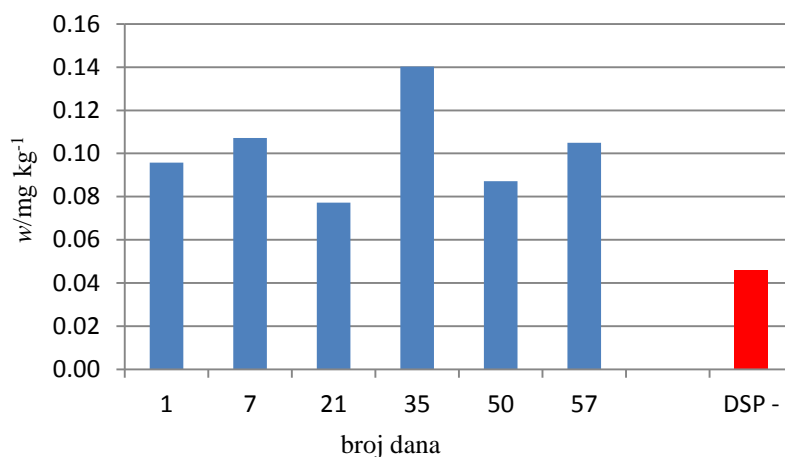
Slika 55. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cd u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston iznosi 0,0354 mg kg⁻¹, a najviša 0,1150 mg kg⁻¹. Od 12 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima 10 ih je viših, a 2 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima.



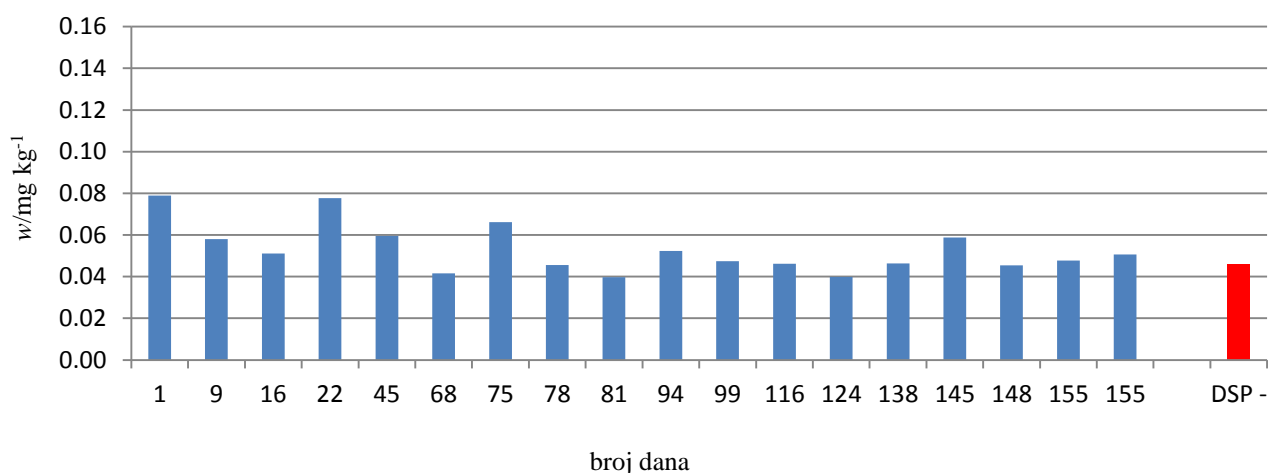
Slika 56. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cd u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sobra iznosi $0,0772 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,1403 \text{ mg kg}^{-1}$. Svih 6 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima više su od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima.



Slika 57. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sobra u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

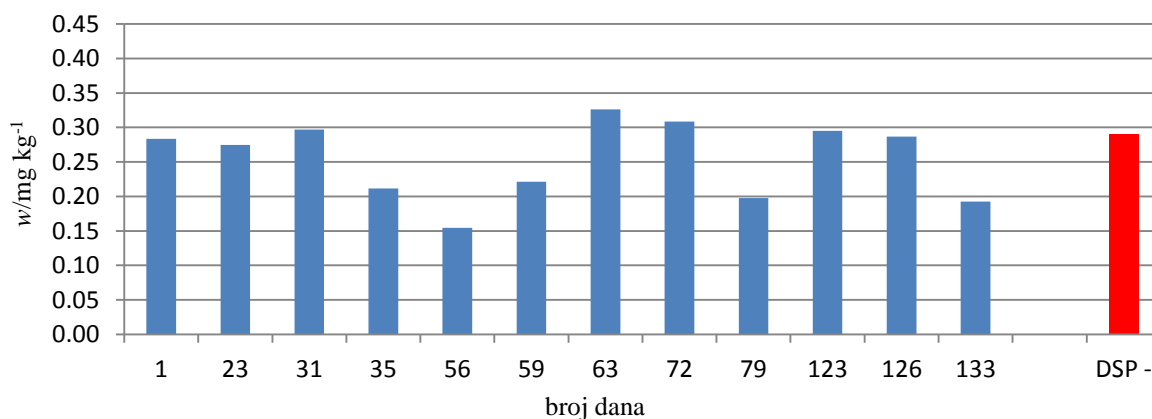
Najniža vrijednost masenih udjela Cd u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sutvid iznosi $0,0397 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,0789 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 18 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima 13 ih je viših, a 5 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima.



Slika 58. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cd u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima

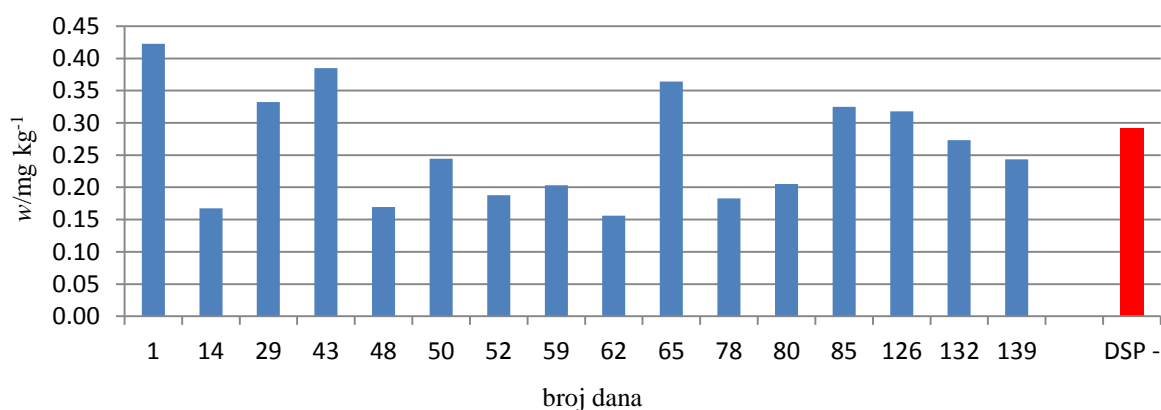
4.3.2. Prostorna raspodjela olova

Najniža vrijednost masenih udjela Pb u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Banja iznosi $0,1543 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3260 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 12 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima 4 su više, a 8 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima.



Slika 59. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Banja u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

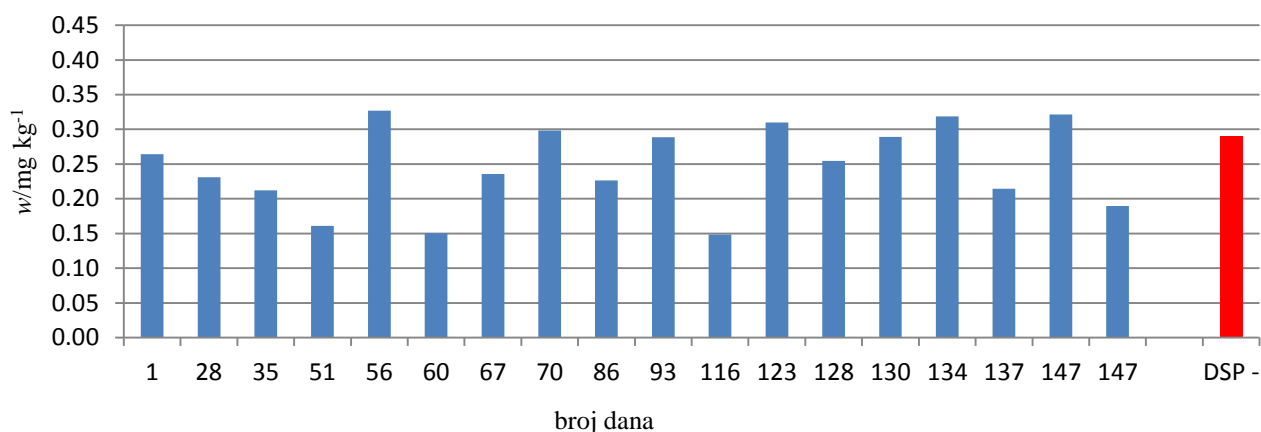
Najniža vrijednost masenih udjela Pb u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Bistrina iznosi $0,1562 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,4224 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 16 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima 6 je viših, a 10 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima.



Slika 60. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Bistrina u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

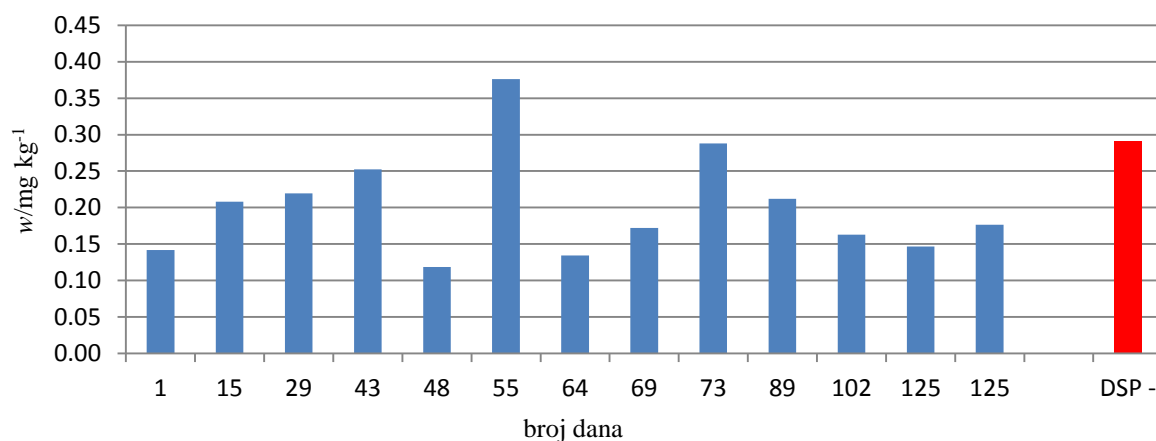
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Pb u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Brijesta iznosi $0,1482 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3270 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 18 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima 5 je viših, a 13 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima.



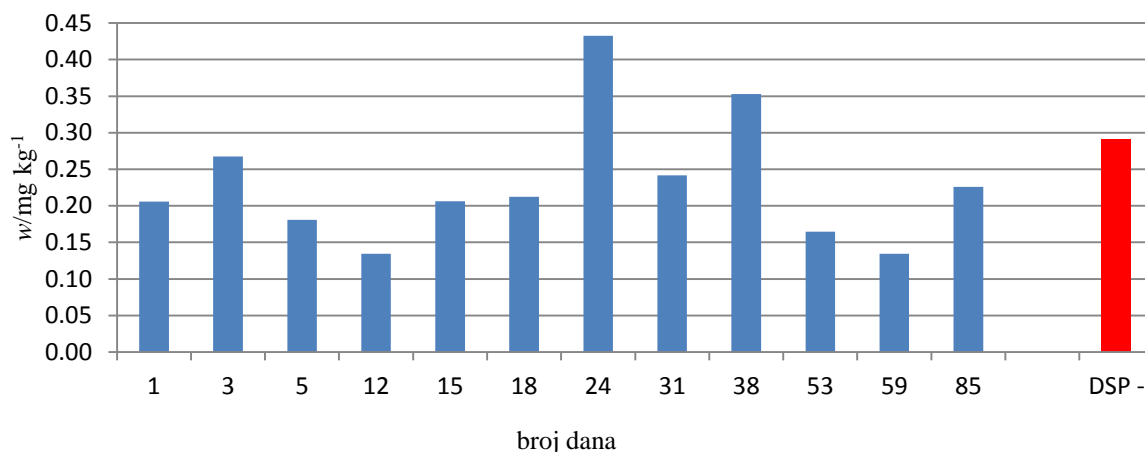
Slika 61. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Brijesta u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Pb u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko iznosi $0,1185 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3760 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima 1 je viša, a 12 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima.



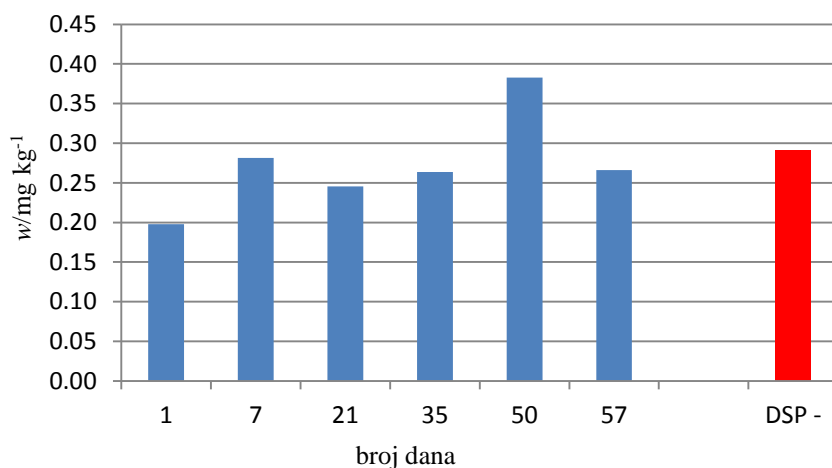
Slika 62. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Pb u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston iznosi $0,1344 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,4325 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 12 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima 2 su više, a 10 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima.



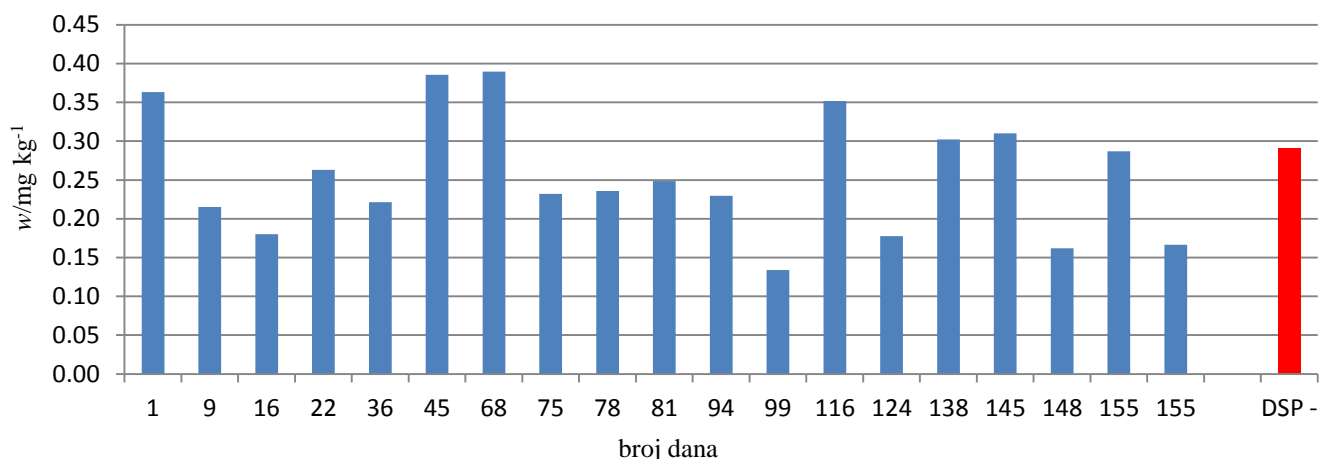
Slika 63. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Pb u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sobra iznosi $0,1979 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3828 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 6 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima 1 je viša, a 5 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima.



Slika 64. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sobra u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

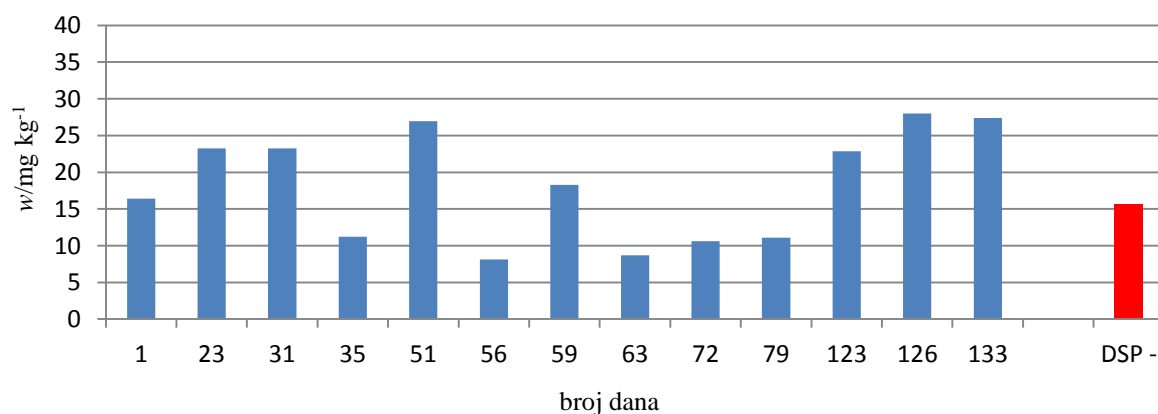
Najniža vrijednost masenih udjela Pb u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sutvid iznosi $0,1337 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3897 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima 6 je viših, a 13 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima.



Slika 65. Prikaz vrijednosti masenih udjela Pb u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima

4.3.3. Prostorna raspodjela cinka

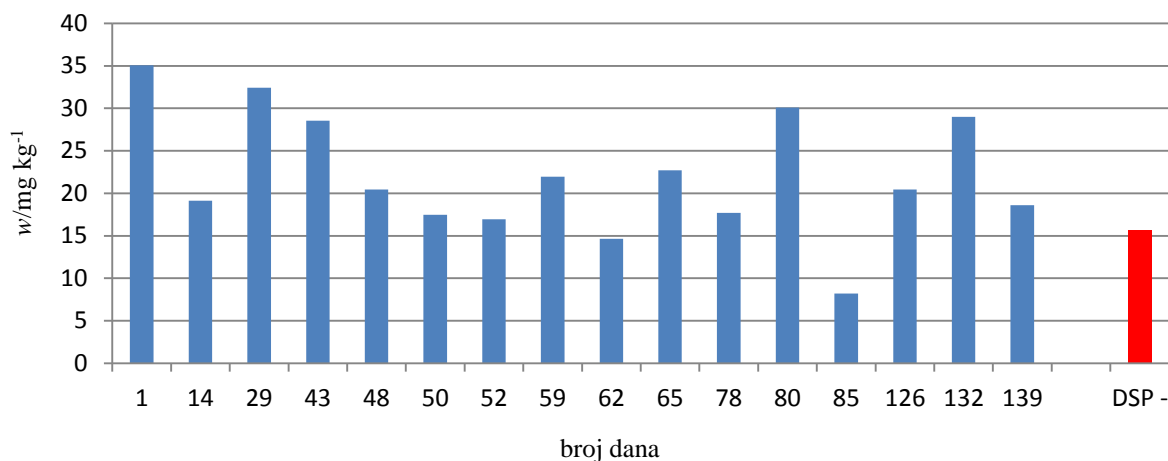
Najniža vrijednost masenih udjela Zn u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Banja iznosi $8,1182 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $28,0000 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima 8 je viših, a 5 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima.



Slika 66. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Banja u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

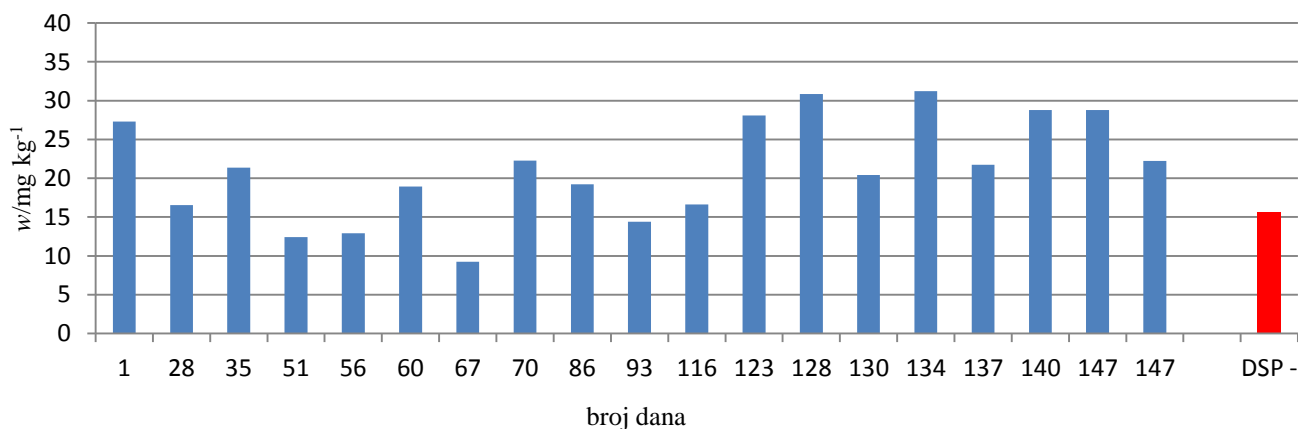
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Zn u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Bistrina iznosi 8,2073 mg kg⁻¹, a najviša 35,0431 mg kg⁻¹. Od 16 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima 14 je viših, a 2 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima.



Slika 67. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Bistrina u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

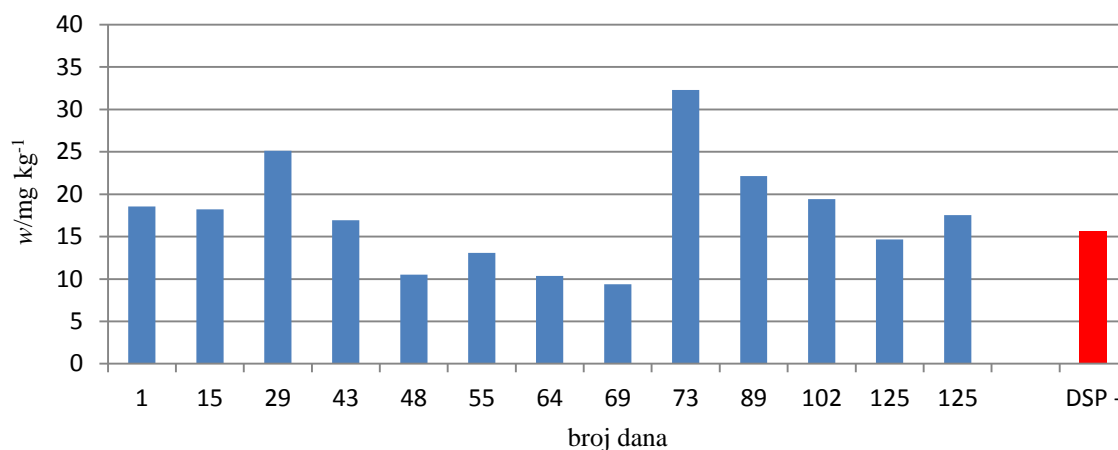
Najniža vrijednost masenih udjela Zn u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Brijesta iznosi 9,2395 mg kg⁻¹, a najviša 31,2267 mg kg⁻¹. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima 15 je viših, a 4 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima.



Slika 68. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Brijesta u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

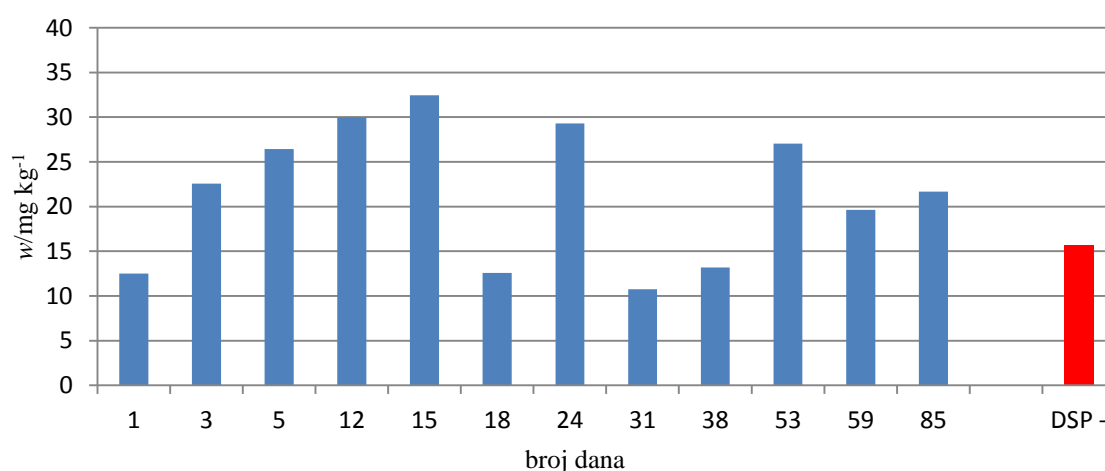
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Zn u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko iznosi $9,3875 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $32,3045 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima 8 je viših, a 5 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima.



Slika 69. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

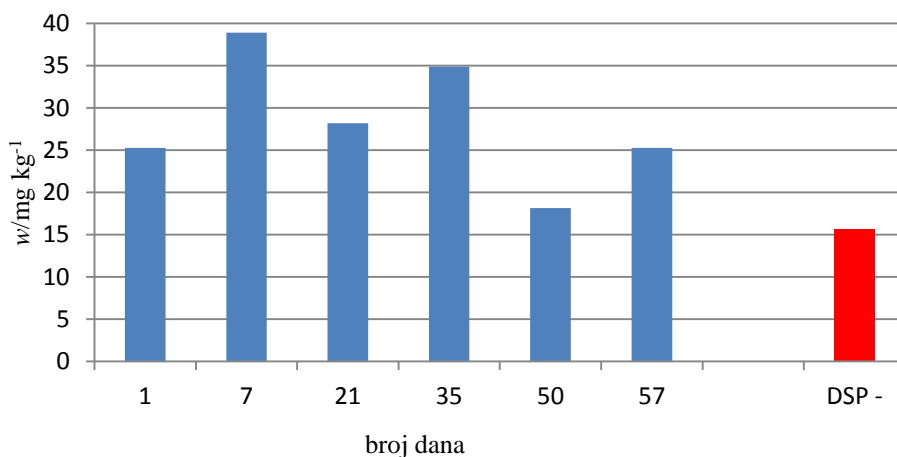
Najniža vrijednost masenih udjela Zn u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston iznosi $10,7519 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $32,4318 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 12 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima 8 je viših, a 4 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima.



Slika 70. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

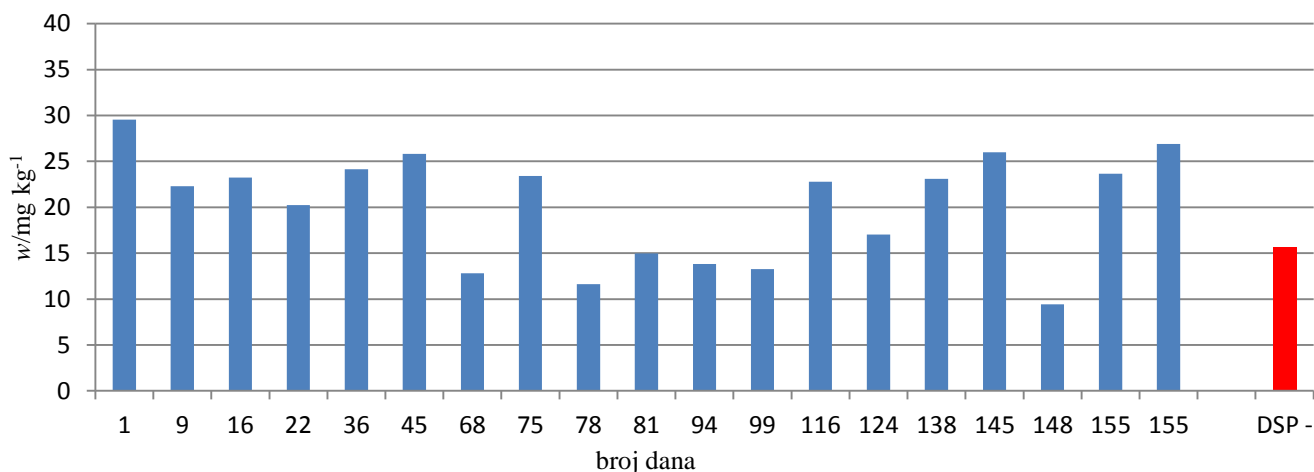
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Zn u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sobra iznosi $18,1553 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $38,9059 \text{ mg kg}^{-1}$. Svih 6 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima više su od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima.



Slika 71. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sobra u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

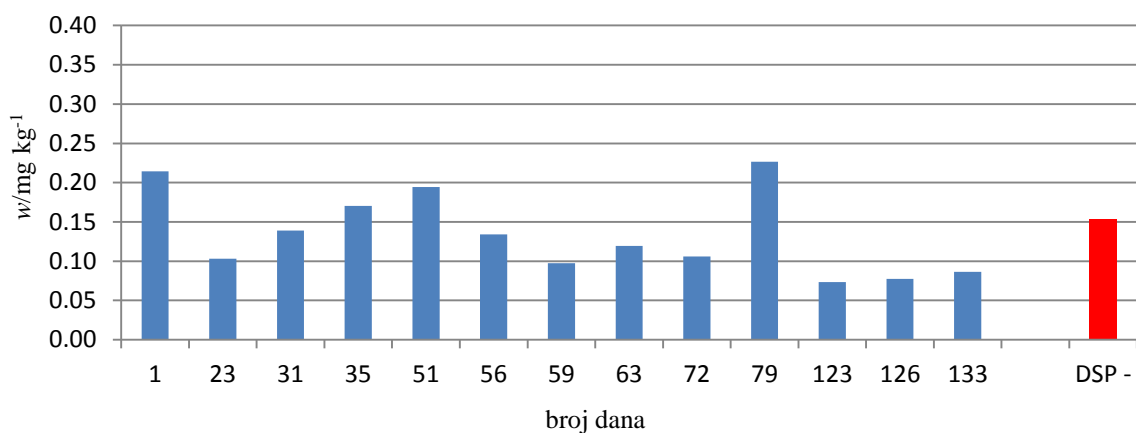
Najniža vrijednost masenih udjela Zn u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sutvid iznosi $9,4231 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $29,5607 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima 12 je viših, a 7 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima.



Slika 72. Prikaz vrijednosti masenih udjela Zn u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima

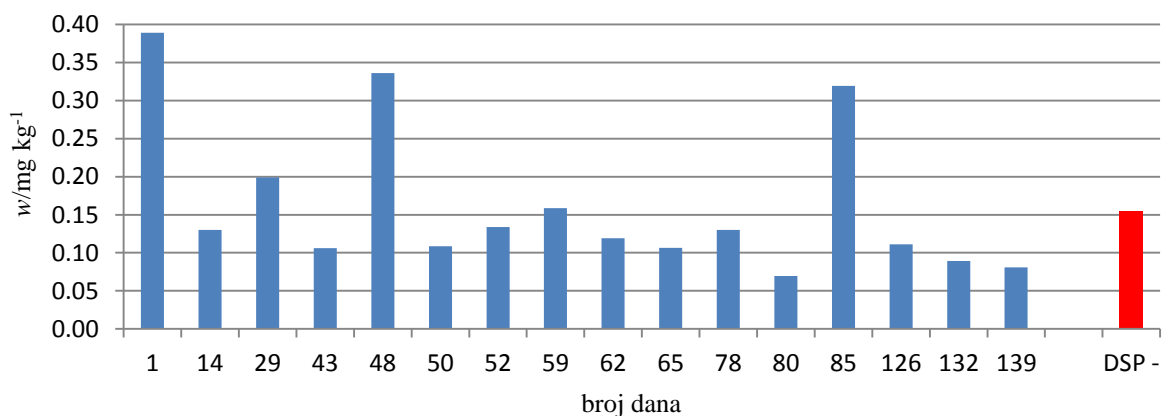
4.3.5. Prostorna raspodjela kroma

Najniža vrijednost masenih udjela Cr u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Banja iznosi $0,0735 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,2267 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 4 su više, a 9 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 73. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Banja u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

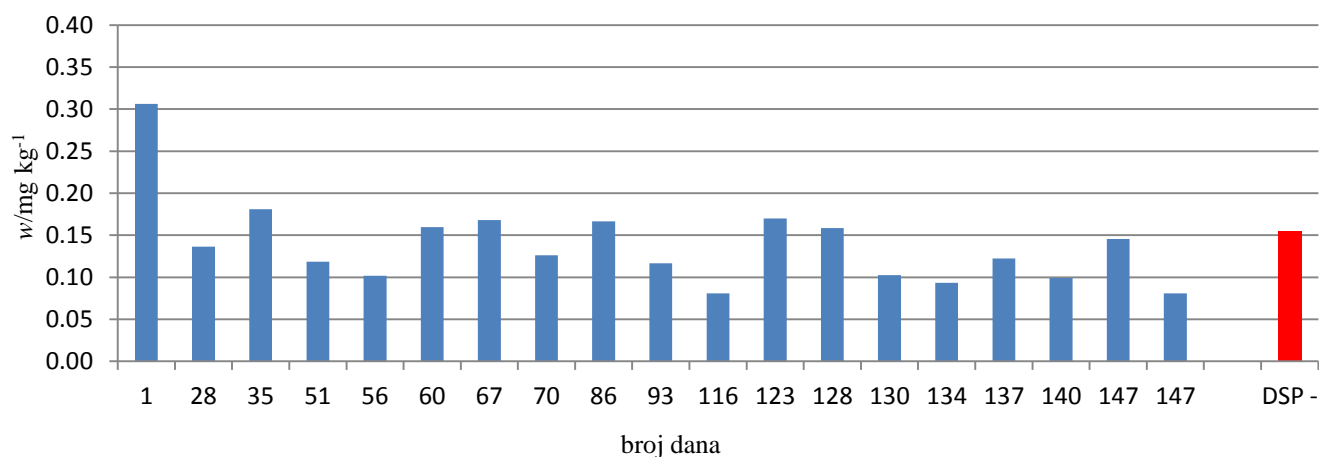
Najniža vrijednost masenih udjela Cr u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Bistrina iznosi $0,0694 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3892 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 16 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 4 su više, a 12 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 74. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Bistrina u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

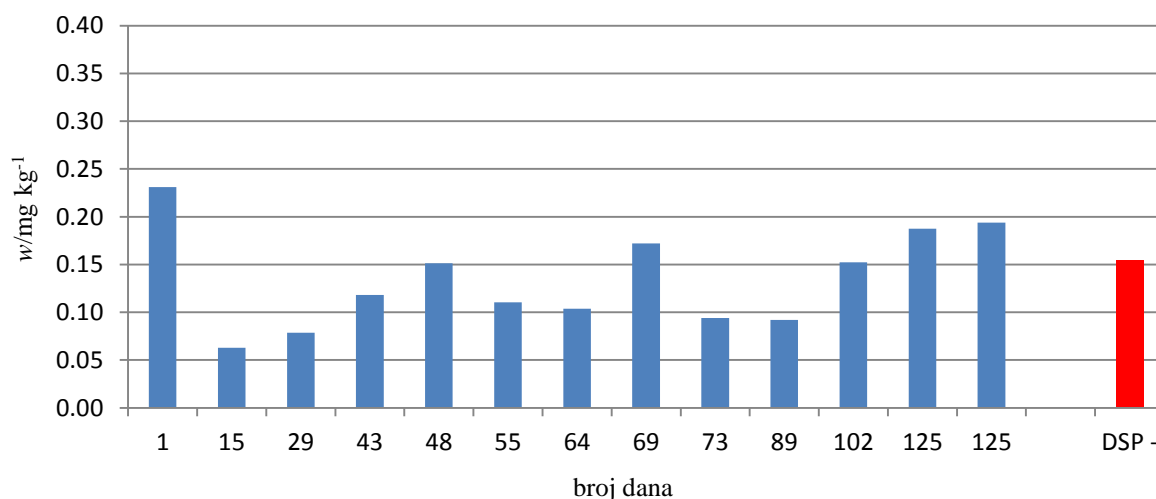
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Cr u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Brijesta iznosi $0,0808 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3064 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 7 je viših, a 12 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 75. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Brijesta u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

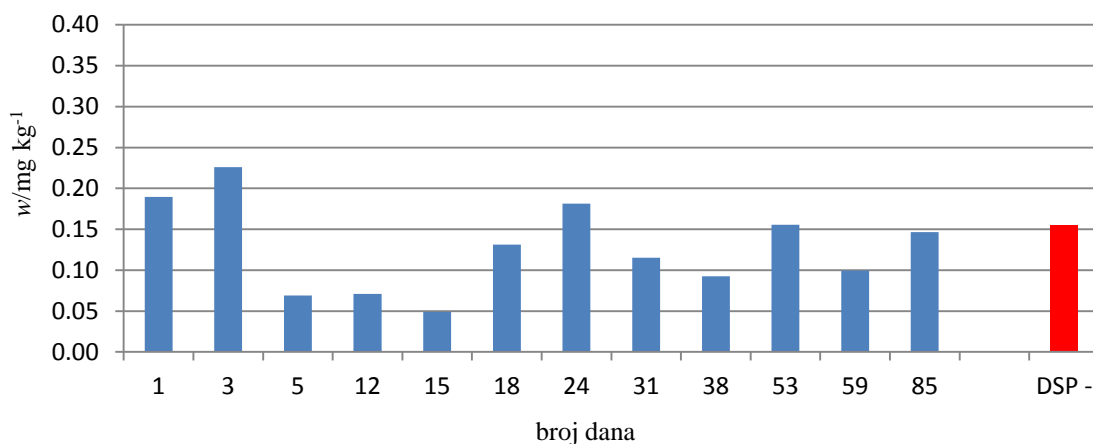
Najniža vrijednost masenih udjela Cr u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko iznosi $0,0628 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,2312 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 3 su više, a 10 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 76. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

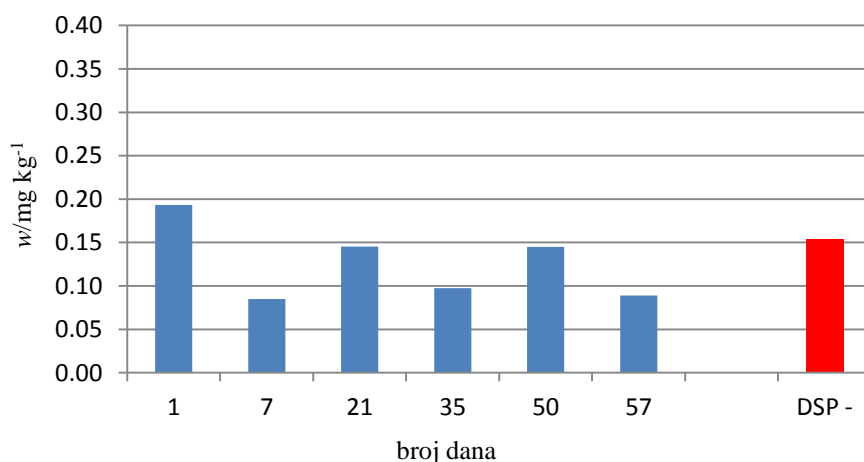
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Cr u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston iznosi $0,0492 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,2260 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 12 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 4 su više, a 8 je nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 77. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

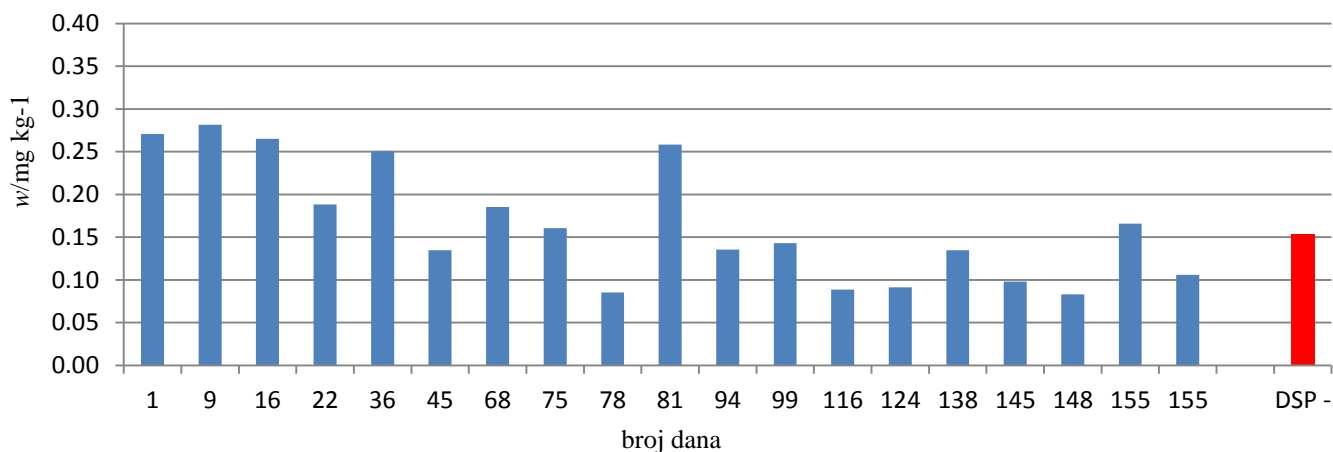
Najniža vrijednost masenih udjela Cr u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sobra iznosi $0,0847 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,1932 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 6 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 1 je viša, a 5 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 78. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sobra u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

§ 4. Rezultati

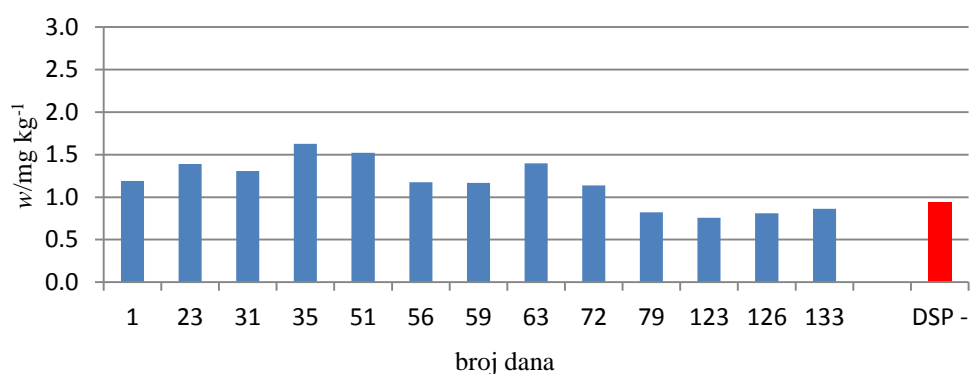
Najniža vrijednost masenih udjela Cr u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sutvid iznosi $0,0831 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,2815 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima 9 je viših, a 10 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima.



Slika 79. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cr u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima

4.3.4. Prostorna raspodjela bakra

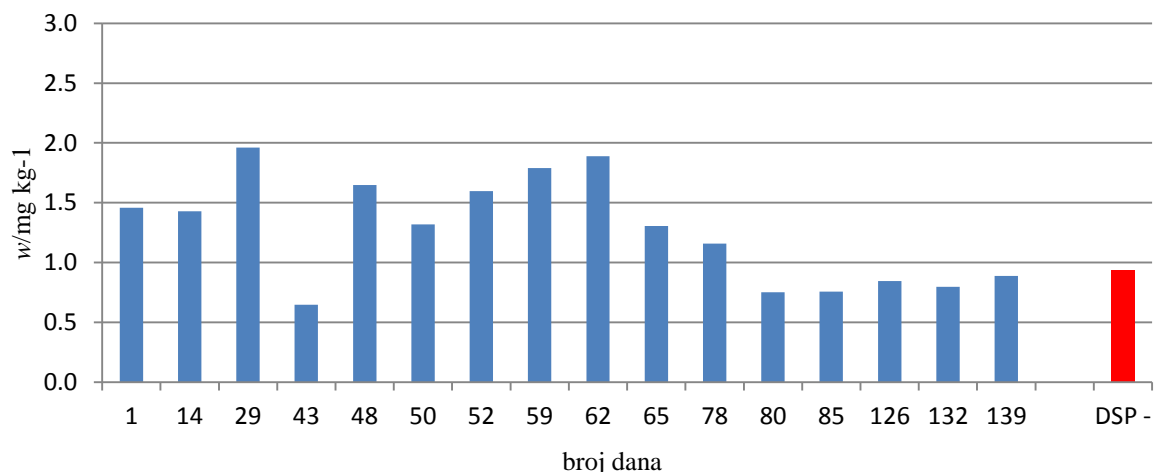
Najniža vrijednost masenih udjela Cu u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Banja iznosi $0,7574 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $1,6280 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 9 je viših, a 4 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



Slika 80. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Banja u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

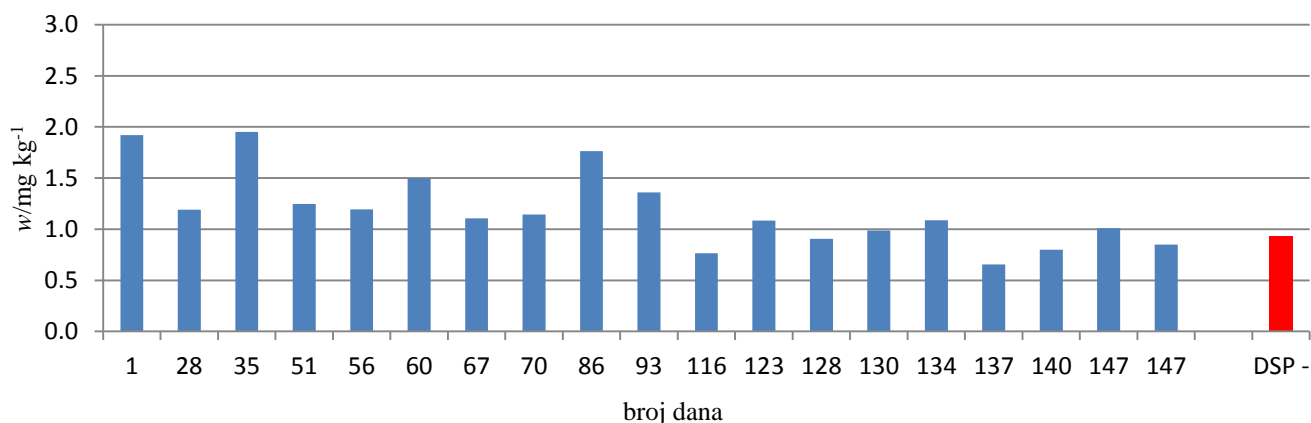
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Cu u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Bistrina iznosi $0,6471 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $1,9596 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 16 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 10 je viših, a 6 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



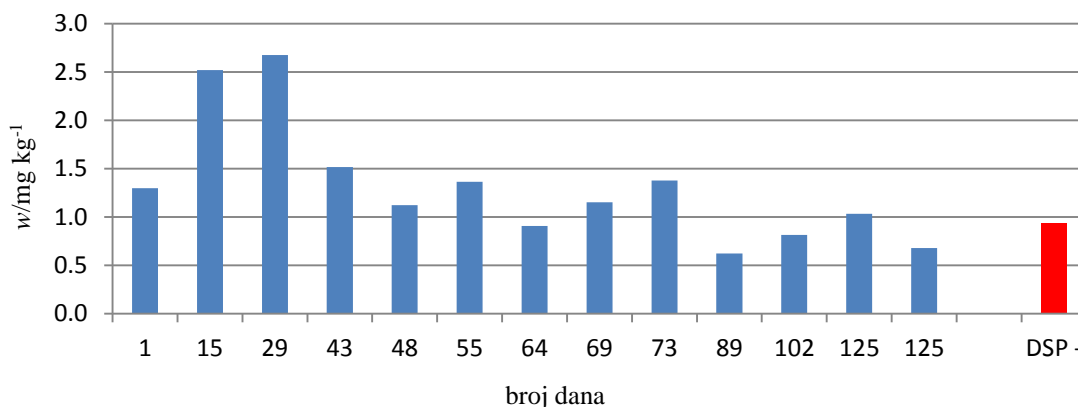
Slika 81. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Bistrina u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cu u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Brijesta iznosi $0,6541 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $1,9517 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 14 je viših, a 5 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



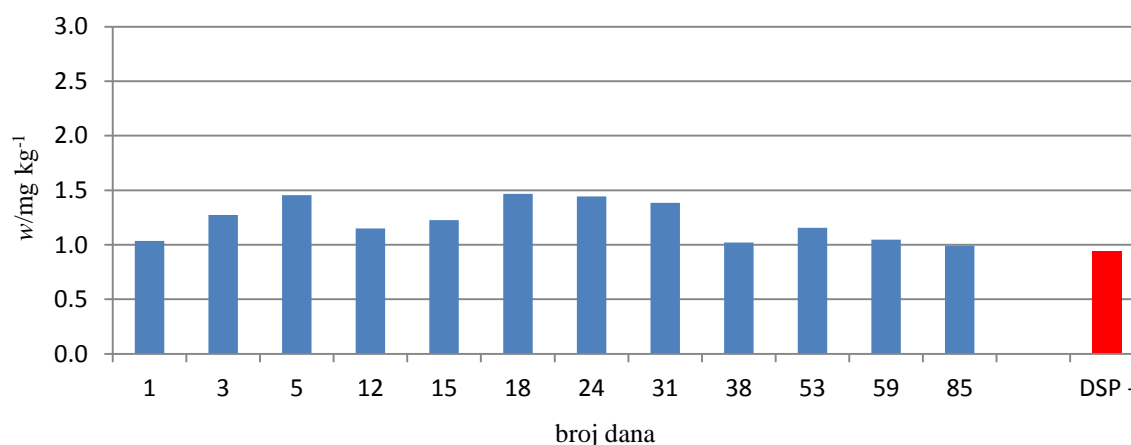
Slika 82. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Brijesta u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cu u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko iznosi $0,6215 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $2,6732 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 9 je viših, a 4 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



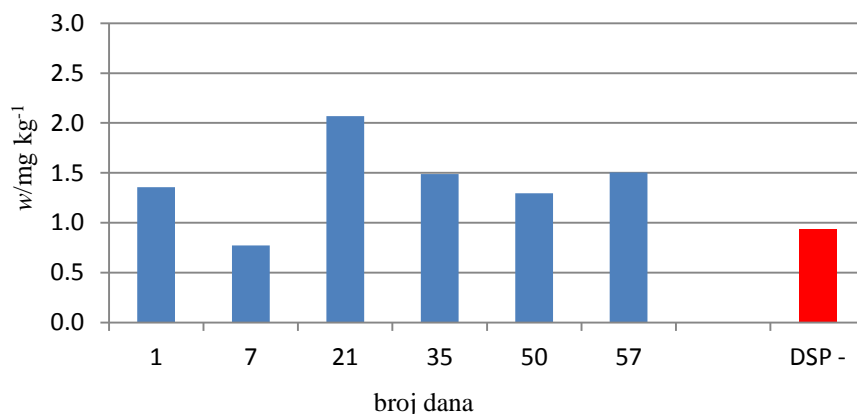
Slika 83. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cu u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston iznosi $0,9915 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $1,4667 \text{ mg kg}^{-1}$. Svih 12 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 12 više su od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



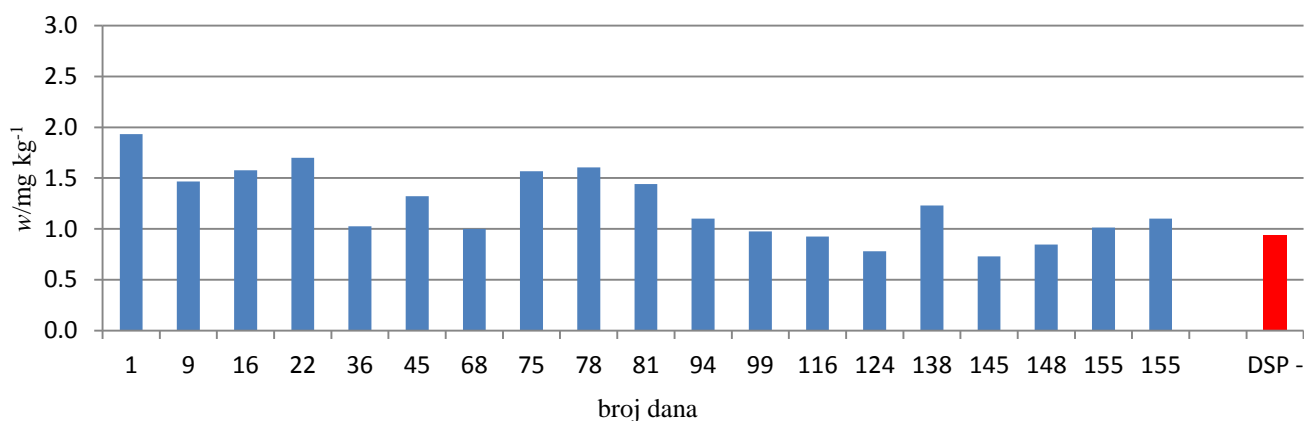
Slika 84. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

Najniža vrijednost masenih udjela Cu u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sobra iznosi $0,7719 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $2,0674 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 6 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 5 je viših, a 1 je niža od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



Slika 85. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sobra u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

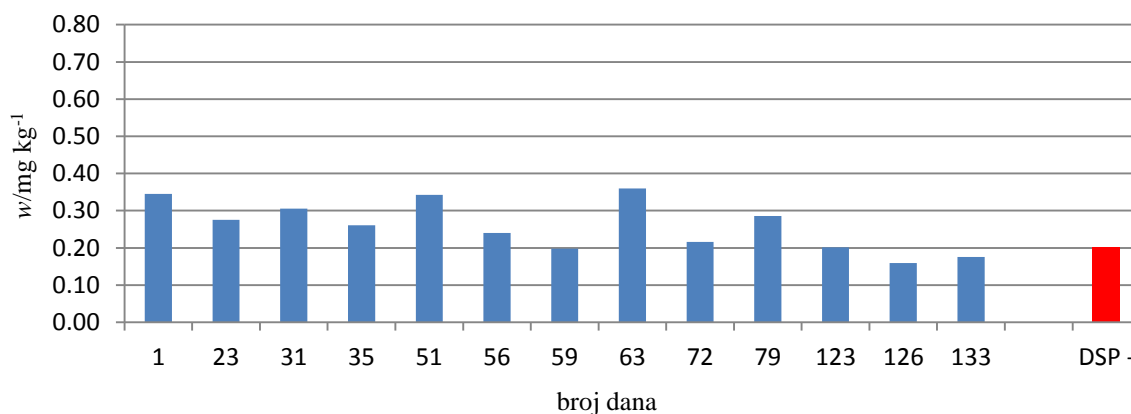
Najniža vrijednost masenih udjela Cu u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sutvid iznosi $0,7295 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $1,9338 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima 15 je viših, a 4 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima.



Slika 86. Prikaz vrijednosti masenih udjela Cu u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima

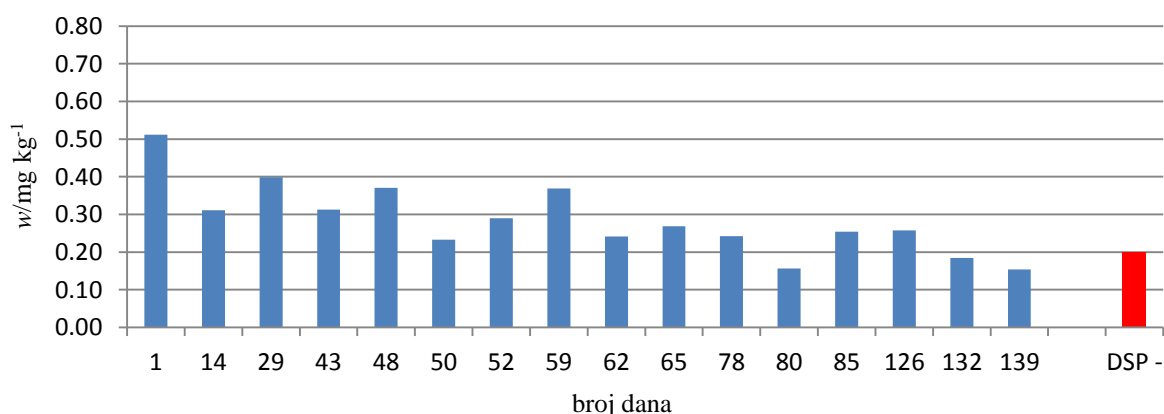
4.3.6. Prostorna raspodjela nikla

Najniža vrijednost masenih udjela Ni u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Banja iznosi $0,1591 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3594 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima 10 je viših, a 3 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 87. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Banja u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

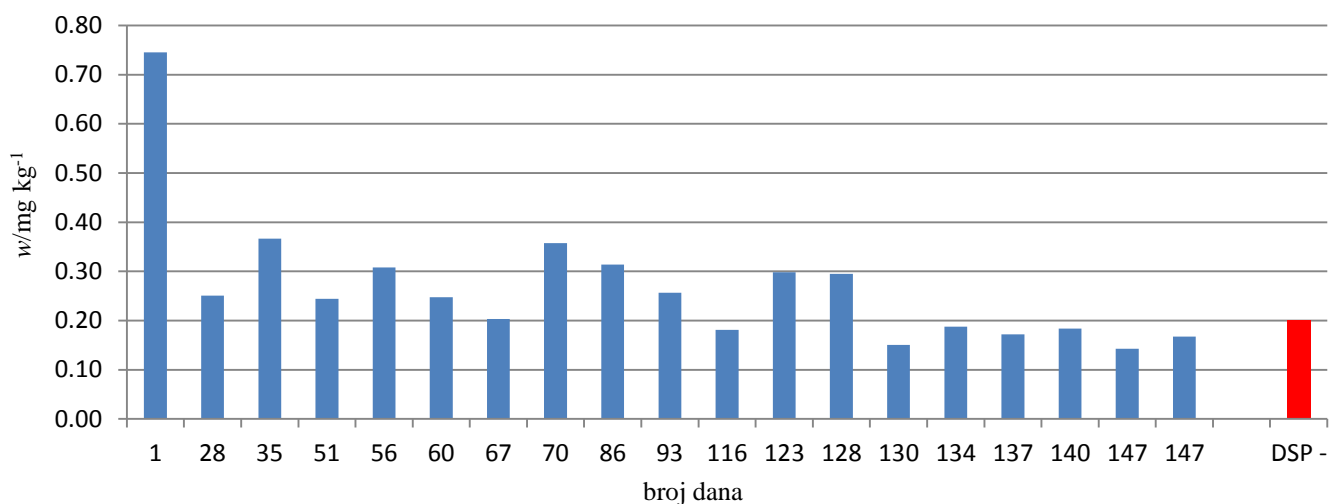
Najniža vrijednost masenih udjela Ni u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Bistrina iznosi $0,1539 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,5116 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 16 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima 13 je viših, a 3 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 88. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Bistrina u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

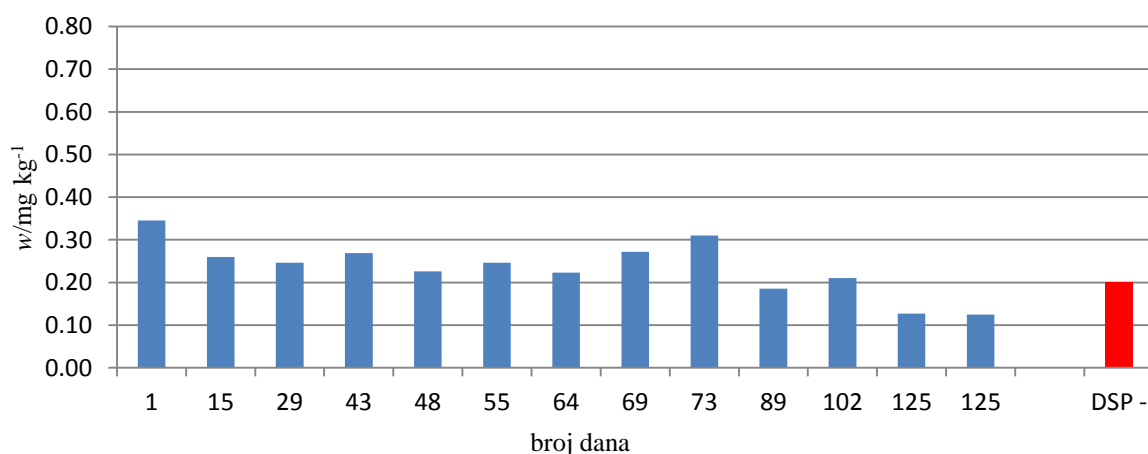
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Ni u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Brijesta iznosi $0,1429 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,7452 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima 12 je viših, a 7 nižih od srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 89. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Brijesta u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

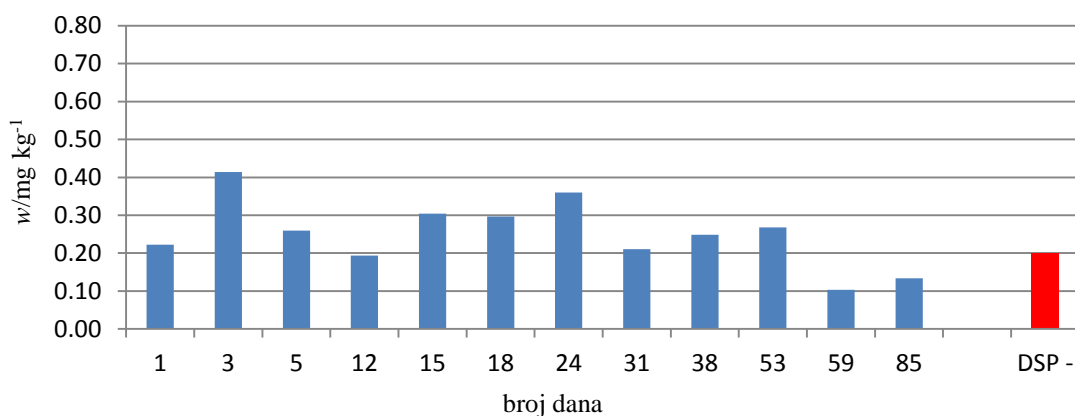
Najniža vrijednost masenih udjela Ni u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko iznosi $0,1245 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3453 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 13 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima 10 je viših, a 3 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 90. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Kanal Usko u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

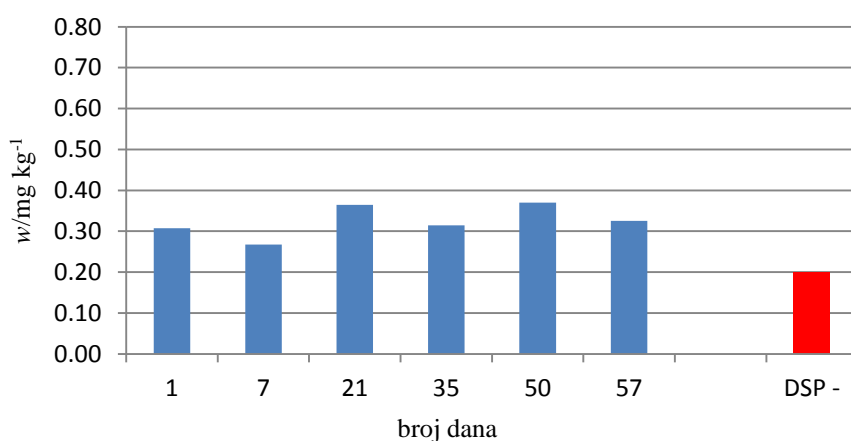
§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Ni u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston iznosi $0,1034 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,4141 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 12 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima 9 je viših, a 3 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 91. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Mali Ston u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

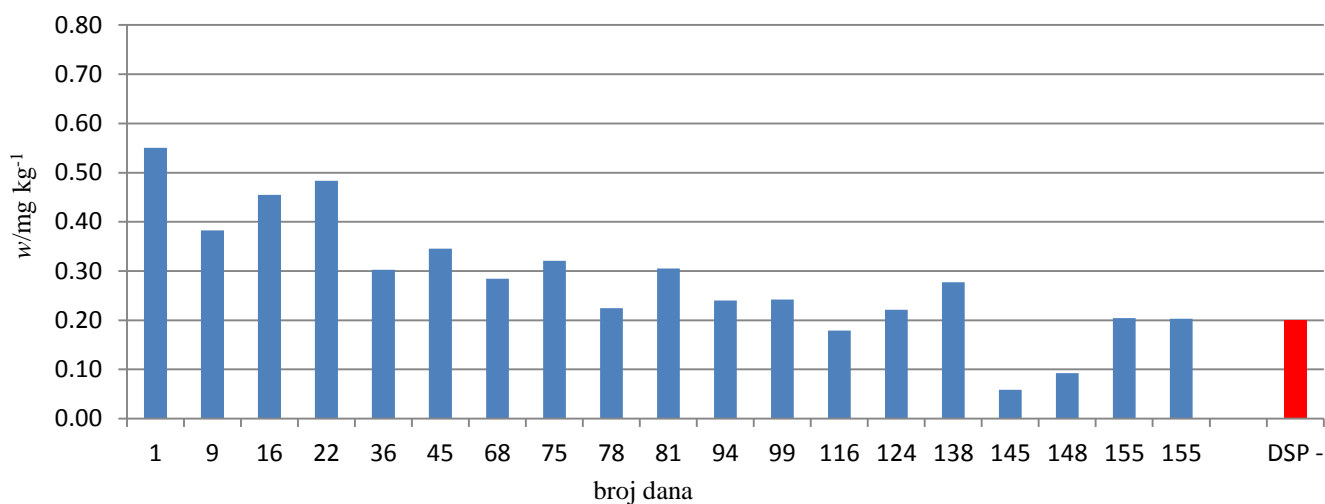
Najniža vrijednost masenih udjela Ni u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sobra iznosi $0,2673 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,3701 \text{ mg kg}^{-1}$. Svih 6 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima više su od srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 92. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sobra u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

§ 4. Rezultati

Najniža vrijednost masenih udjela Ni u uzorcima prikupljenim na kontrolnoj točki Sutvid iznosi $0,0588 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviša $0,5507 \text{ mg kg}^{-1}$. Od 19 izmjerenih vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima 16 je viših, a 3 su niže od srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima.



Slika 93. Prikaz vrijednosti masenih udjela Ni u DSP+ uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid u usporedbi sa srednjom vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima

§ 5. RASPRAVA

U tkivima analiziranih školjkaša iz Malostonskog zaljeva mogu se uočiti značajne razlike u masenim udjelima metala u tragovima (Cd, Pb, Zn, Cr, Cu i Ni) ovisno o sezoni što je rezultat varijacija u prirodnim izvorima metala kao i u prirodnim čimbenicima koji utječu na njihovu bioakumulaciju.

Više vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u tkivu školjkaša izmjerene su za vrijeme zimskih, a niže za vrijeme proljetnih i ljetnih mjeseci. Sezonske promjene razina metala u tragovima u tkivima školjkaša nastaju kao rezultat prirodne fluktuacije čimbenika iz okoliša kao i bioloških čimbenika. U povećanju sadržaja određenog elementa u tkivima organizma koji se prehranjuje filtriranjem morske vode važan je utjecaj pojave „cvjetanja mora“. Niži sadržaj metala u tragovima u tkivima školjkaša zamijećen je tijekom ljetnih mjeseci kada se razvijaju njihova rasplodna tkiva što ima utjecaj na povećanje ukupne tjelesne mase školjkaša čime se razrjeđuje koncentracija metala u tkivima [65, 84, 85, 86].

Kada se promatraju čimbenici iz okoliša, brojni procesi (protok slatke vode, resuspenzija sedimenta, primarna proizvodnja) mogu utjecati na biološku dostupnost metala u tragovima u Malostonskom zaljevu. Mnogi od ovih procesa pokazuju veliku raznolikost na mjesečnim čak i dnevnim bazama. Među različitim čimbenicima iz okoliša, ističe se drenaža tla s obzirom da se najviše onečišćivača u hrvatsko obalno područje unosi putem rijeka i ponornica. Iako je prosječan protok rijeka i ponornica nizak tijekom cijele godine, značajan porast bilježi se u jesen i zimu. Podzemna odvodnja voda s kopna prema moru u području Malostonskog zaljeva izrazito je intenzivna za vrijeme kišnih perioda. Razdoblja velikih protoka podzemnih voda su i razdoblja intenzivnog onečišćenja mora jer se zbog prebrze odvodnje vode s kopna dokida mogućnost prirodne filtracije [87, 88].

U tablici 9 uspoređene su vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u ukupnom mekom tkivu dagnji iz Malostonskog zaljeva s rezultatima istovjetnih analiza s različitim geografskih područja Mediterana.

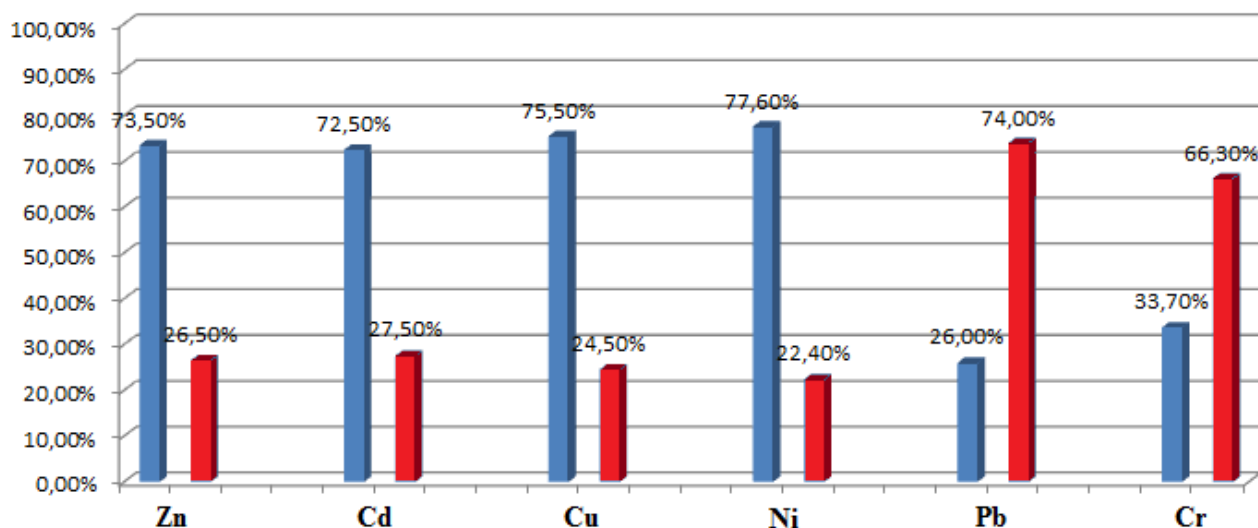
Tablica 9. Pregled vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u čitavom mekanom tkivu školjkaša (*Mytilus galloprovincialis*) sakupljenih u europskim obalnim područjima (sve vrijednosti su iskazane u mg kg⁻¹ suhog tkiva)

| lokalitet | Cd | Pb | Zn | Cr | Cu | Ni | referenca |
|---|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|------------|----------------------------------|
| Istočna obala Jadrana u Hrvatskoj | 0,17 - 1,57 | 0,45 - 2,17 | 58 - 170 | 0,92 - 2,61 | 4,2 - 20,0 | | Kljaković - Gašpić et al., 2002. |
| Istočna obala Jadrana u Hrvatskoj | 0,39 - 2,40 | 0,24 - 3,69 | 49 - 418 | 0,41 - 4,61 | 2,0 - 11,0 | | Kljaković - Gašpić et al., 2006. |
| Obalno područje središnjeg Jadrana (Šibenik, Split) | | 2,00 - 7,00 | 59 - 273 | 1,00 - 2,90 | 3,7 - 11,1 | 0,8 - 5,0 | Orešćanin et al., 2006. |
| Kaštelanski zaljev | 0,40 - 1,10 | | 16 - 105 | | 8,1 - 11,7 | | Kljaković - Gašpić et al., 2006. |
| ušće rijeke Krke | 0,80 - 2,30 | 0,50 - 4,10 | 124 - 269 | | 4,6 - 7,7 | | Martinić et al., 1990. |
| Sjeverna obala Jadrana u Sloveniji | 0,44 - 1,09 | 0,79-11,50 | 73 - 249 | | 6,5 - 49,0 | 2,8 - 8,0 | Scancar et al., 2007. |
| Slovenija, Piranski zaljev | 0,60 - 0,09 | | 102 - 108 | | 6,5 - 7,6 | | Kljaković - Gašpić et al., 2006. |
| Slovenija, Tršćanski zaljev | 0,44 - 1,09 | 0,79-11,50 | 73 - 249 | | 6,5 - 49,0 | 2,8 - 8,0 | Scancar et al., 2007. |
| Italija, sjeverna obala Jadranskog mora | | | 139 - 381 | 5,20-31,60 | 6,9 - 33,7 | 1,3 - 11 | Catsiki and Florou, 2005. |
| Italija, Ancona - Portonovo | 0,41 - 1,60 | 0,52 - 2,95 | 23 - 153 | 0,54 - 2,31 | 3,0 - 6,9 | 1,4 - 6,5 | Fattolini et al., 2008. |
| Italija, Venecija | | 2,50 - 3,90 | 100 - 242 | | 15,8 - 35,5 | 1,6 - 2,6 | Giusti and Zhang 2002. |
| Crna Gora, Bokotorski zaljev | | | 132 - 280 | 2,00 - 4,20 | 4,6 - 17,2 | 3,4 - 18,9 | Joksimović et al., 2011. |
| Portugal, južna obala | 1,20 - 3,80 | | 165 - 545 | | 4,3 - 7,2 | | Bebiano and Machado, 1997 |
| Španjolska, sjeverna obala | 0,41 - 1,57 | 0,87 - 3,45 | 159 - 351 | | 3,9 - 9,7 | | Besada et al., 2011. |
| Albanska obala (JI Jadrana) | 0,27 - 0,77 | 1,39 - 5,69 | 59 - 244 | | 4,6-28,9 | 2,2 - 6,2 | Cullaj et al., 2006. |
| Grčka, Solunski zaljev | 0,74 - 1,37 | 0,60 - 2,70 | 50 - 115 | 0,90 - 9,30 | 4,1 - 6,9 | | Catsiki et al., 2001. |
| Malostonski zaljev | 0,39 - 2,40 | 0,24 - 3,69 | 49 - 418 | 0,41 - 4,61 | 2,0 - 11,0 | | Kljaković - Gašpić et al., 2007. |
| Malostonski zaljev | 0,10 - 0,72 | 0,63 - 2,31 | 38 - 228 | 0,24 - 2,00 | 2,9 - 13,5 | 0,3 - 3,7 | ovaj rad |

Iz pregleda vrijednosti u tablici 9 može se zaključiti da se rasponi masenih udjela dobiveni za Cd, Pb, Zn, Cr i Cu podudaraju s vrijednostima zabilježenim u uzorcima dagnji iz umjereno onečišćenih obalnih morskih područja [4, 51, 99, 100, 101, 102].

Iz rezultata je, također, vidljivo da maseni udjeli metala u tragovima u ukupnom mekom tkivu dagnji opadaju sljedećim redom: Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

Usporedbom vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u DSP+ uzorcima dagnji s vrijednostima masenih udjela istih metala u DSP– uzorcima ustanovljen je povišeni sadržaj Zn, Cd, Cu i Ni u DSP+ uzorcima dok je sadržaj Pb i Cr u istima bio niži (Slika 94). Od ukupnog broja DSP+ uzoraka 73,5 % bilo je s povišenim masenim udjelom Zn, a ostatak od 26,5 % pokazao je niži maseni udio Zn u usporedbi s DSP– uzorcima. 72,5 % DSP+ uzoraka imalo je povišeni maseni udio Cd, a ostatak od 27,5 % bio je nižeg masenog udjela u usporedbi s DSP– uzorcima. Povišeni maseni udio Cu izmjeren je u 75,5 % DSP+ uzoraka dok je u 24,5 % DSP+ uzoraka maseni udio bio niži. 77,6 % DSP+ uzoraka imalo je povišeni maseni udio Ni, a 22,4 % niži. Od ukupnog broja DSP+ uzoraka 26,0 % bilo je s povišenim masenim udjelom Pb, a 74,0 % s nižim masenim udjelom Pb. 33,7 % DSP+ uzoraka imalo je povišeni maseni udio Cr, a 66,3 % bilo je nižeg masenog udjela u usporedbi s DSP– uzorcima.



Slika 94. Prikaz brojčanog odnosa masenih udjela metala u tragovima u DSP+ uzorcima viših (■) i nižih (■) vrijednosti masenih udjela od srednje vrijednosti masenih udjela u DSP– uzorcima u školjkašima iz Malostonskog zaljeva

5.1. Vremenska raspodjela metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša

Maseni udjeli ispitivanih metala u tragovima u uzorcima dagnji viši su u zimskom razdoblju, a manji u ljetnom. Ovi rezultati podudaraju se s rezultatima brojnih autora koji su istraživali sezonske promjene sadržaja metala u ukupnom mekom tkivu školjkaša roda *Mytilus* iz područja umjerene klime na sjevernoj Zemljinoj polutci [8, 65, 100]. Velik broj autora došao je do zaključka da sezonske varijacije masenih udjela metala u tragovima u tkivima školjkaša imaju oblik sinusoide pri čemu su maseni udjeli metala uglavnom najveći u hladnom dijelu godine (kasna zima, rano proljeće), a najmanji tijekom ljeta i rane jeseni [65].

Matić [12] je pokusom došla do rezultata koji ukazuju na to da je biološka dostupnost metala u tragovima jako ovisna o meteorološkim čimbenicima koji utječu na ukupnu koncentraciju metala, na njihove fizikalno-kemijske oblike u moru, a ujedno i na brzinu metabolizma dagnji. To posebno vrijedi za plitka obalna područja do 10 m dubine gdje je utjecaj valova, vjetrova, a i donosa hranjivih soli s kopna najintenzivniji.

Smatra se da se nakon uspostavljanja ravnotežnog stanja, maseni udjeli metala u tragovima u ukupnom mekom tkivu školjkaša mijenjaju ovisno o promjeni biološki dostupnih koncentracija metala u okolišu [61, 64, 65, 103].

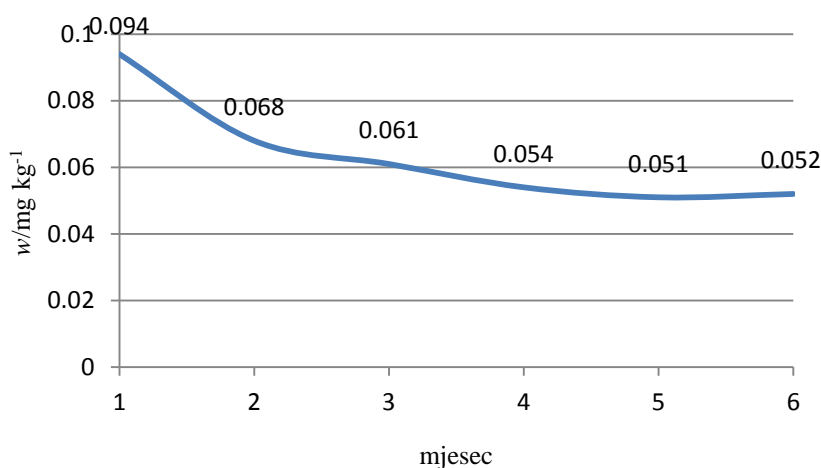
U tablici 10 prikazane su prosječne vrijednosti masenih udjela metala u tragovima izmjerene u ukupnom broju uzoraka po mjesecima uzorkovanja.

Na slikama 95 – 100 prikazana je vremenska raspodjela masenog udjela analiziranih metala u tragovima. Na ordinatu su nanesene prosječne vrijednosti masenog udjela (mg kg^{-1}), a na apscisu mjeseci uzorkovanja od siječnja (1) prema lipnju (6).

Tablica 10. Prosječne vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u uzorcima dagnji izražene u mg kg^{-1} mokrog tkiva iskazane po mjesecima uzorkovanja

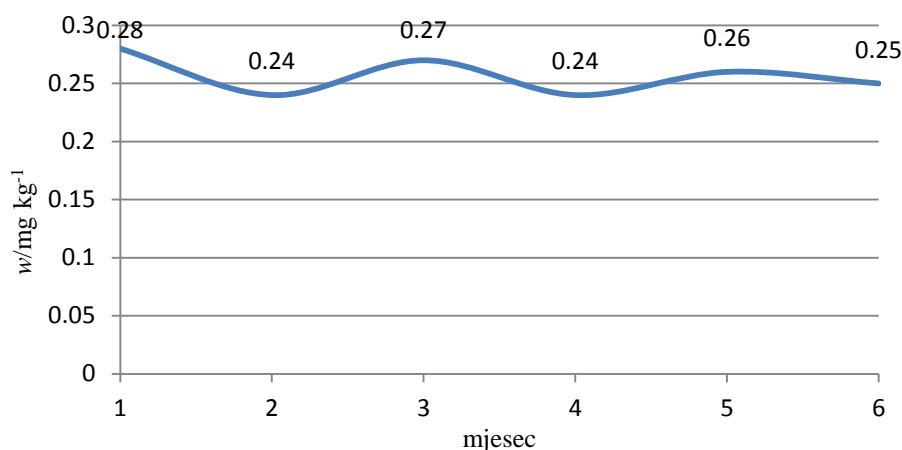
| | Cd | Pb | Zn | Cu | Cr | Ni |
|----------|-------|------|-------|------|------|------|
| siječanj | 0,094 | 0,28 | 31,24 | 1,35 | 0,18 | 0,38 |
| veljača | 0,068 | 0,24 | 23,33 | 1,42 | 0,21 | 0,38 |
| ožujak | 0,061 | 0,27 | 19,10 | 1,34 | 0,16 | 0,28 |
| travanj | 0,054 | 0,24 | 17,77 | 1,32 | 0,13 | 0,26 |
| svibanj | 0,051 | 0,26 | 16,29 | 0,98 | 0,14 | 0,22 |
| lipanj | 0,052 | 0,25 | 23,46 | 0,89 | 0,12 | 0,18 |

Najviša prosječna vrijednost masenog udjela Cd izmjerena je u siječnju i kontinuirano opada do svibnja kad prosječna vrijednost masenog udjela istog metala ima najnižu vrijednost. U lipnju je zabilježen neznatni porast prosječne vrijednosti masenog udjela Cd.



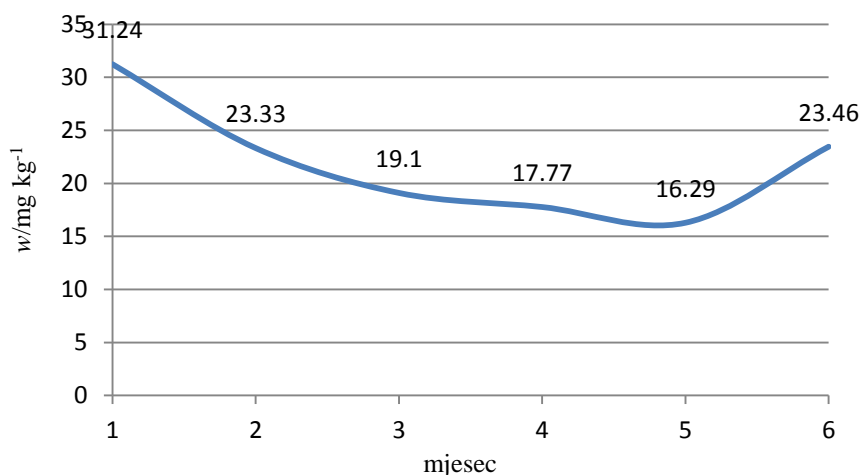
Slika 95. Prikaz vremenske raspodjele prosječnog masenog udjela Cd u dagnjama po mjesecima uzorkovanja

Vremenska raspodjela prosječnih vrijednosti masenog udjela Pb ne pokazuje trend opadanja po mjesecima uzorkovanja kao kod ostalih analiziranih metala u tragovima. Ove rezultate moguće je dovesti u vezu s povećanim unosom olova u morski okoliš u toplijem dijelu godine kada se povećava pomorski promet (turistička, ribarska i druga plovila) te je bioakumulacija istog metala u tkivima školjkaša povećana. Ne dolazi do smanjenja masenog udjela Pb u ukupnom tkivu školjkaša unatoč povećanju istog zbog razvoja rasplodnog tkiva.



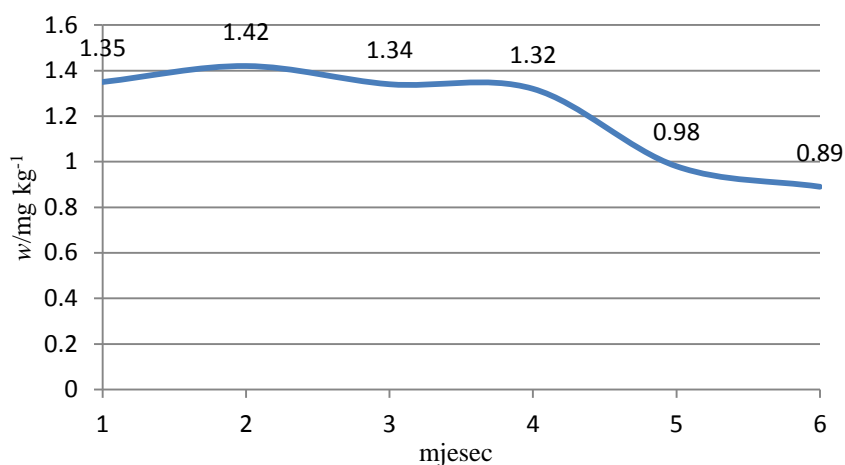
Slika 96. Prikaz vremenske raspodjele prosječnog masenog udjela Pb u dagnjama po mjesecima uzorkovanja

Najviša prosječna vrijednost masenog udjela Zn izmjerena je u siječnju i kontinuirano opada do svibnja kad prosječna vrijednost masenog udjela istog metala ima najnižu vrijednost. U lipnju je zabilježen značajni porast prosječne vrijednosti masenog udjela Zn. Slični rezultati dobiveni su istraživanjima Martiničića i sur. [4,5], te Matić [12], a pokazuju znatno povećanje sadržaja Zn u tkivima dagnji nakon povećanja koncentracije cinka u morskoj vodi. Na temelju ovih rezultata može se zaključiti da ovi organizmi postižu visoke vrijednosti masenog udjela Zn u istom periodu kada su i vrijednosti Zn u suspendiranoj tvari i otopljenog Zn najveće. Za ove organizme i suspendirana tvar i morska voda predstavlja značajan izvor Zn [12].



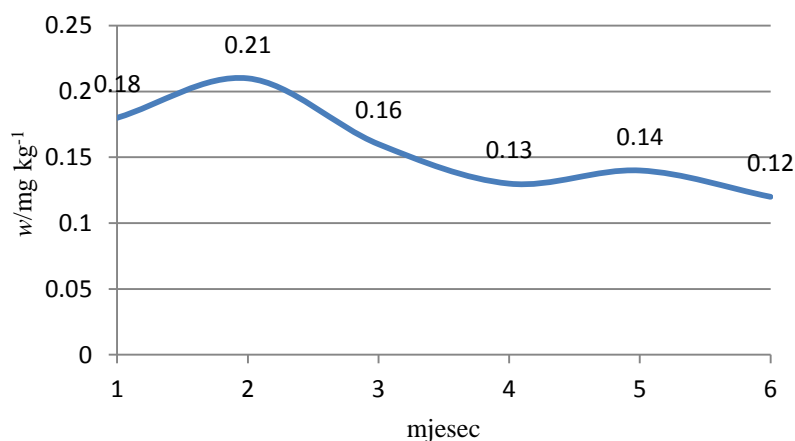
Slika 97. Prikaz vremenske raspodjele prosječnog masenog udjela Zn u dagnjama po mjesecima uzorkovanja

U vremenskoj raspodjeli Cu zabilježen je porast prosječne vrijednosti masenog udjela u veljači nakon čega vrijednosti masenog udjela kontinuirano opadaju do lipnja kad prosječna vrijednost masenog udjela istog metala ima najnižu vrijednost. Ovi rezultati ukazuju na to da je u zimskom razdoblju (kasna zima) povećana koncentracija biološki dostupnog Cu.



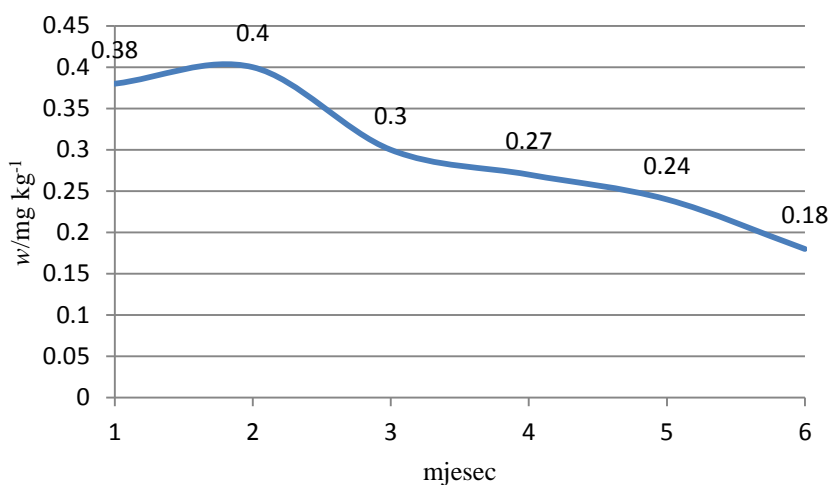
Slika 98. Prikaz vremenske raspodjele prosječnog masenog udjela Cu u dagnjama po mjesecima uzorkovanja

U vremenskoj raspodjeli Cr zabilježen je porast prosječne vrijednosti masenog udjela u veljači nakon čega vrijednosti masenog udjela opadaju do travnja. U svibnju je zabilježen nezatni porast prosječne vrijednosti masenog udjela Cr, a u lipnju vrijednost masenog udjela Cr opet pada što je ujedno i najniža prosječna vrijednost istog metala.



Slika 99. Prikaz vremenske raspodjele prosječnog masenog udjela Cr u dagnjama po mjesecima uzorkovanja

U vremenskoj raspodjeli Ni zabilježen je porast prosječne vrijednosti masenog udjela u veljači nakon čega vrijednosti masenog udjela opadaju do lipnja.



Slika 100. Prikaz vremenske raspodjele prosječnog masenog udjela Cr u dagnjama po mjesecima uzorkovanja

5.2. Prostorna raspodjela metala u tragovima tijekom perioda toksičnosti školjkaša

Tablica 11. Prosječne vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u uzorcima dagnji izražene u mg kg⁻¹ mokrog tkiva iskazane po kontrolnim točkama

| naziv kontrolne točke | prosječna vrijednost w/mg kg ⁻¹ | | | | | |
|--------------------------|--|-------|--------|-------|-------|-------|
| | Cd | Pb | Zn | Cu | Cr | Ni |
| Banja | 0,050 | 0,254 | 17,789 | 1,186 | 0,142 | 0,252 |
| Bistrina | 0,060 | 0,269 | 21,359 | 1,199 | 0,162 | 0,278 |
| Brijesta | 0,055 | 0,259 | 20,774 | 1,161 | 0,154 | 0,263 |
| Kanal Usko | 0,050 | 0,220 | 17,092 | 1,247 | 0,148 | 0,293 |
| Mali Ston | 0,064 | 0,234 | 22,007 | 1,173 | 0,125 | 0,235 |
| Sobra | 0,080 | 0,268 | 23,607 | 1,270 | 0,120 | 0,283 |
| Sutvid | 0,053 | 0,271 | 19,374 | 1,187 | 0,159 | 0,271 |

Tablica 12. NDK (najviše dopuštene količine) metala i metaloida u hrani (školjkašima) u originalnom obliku prema pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani objavljenom u *Narodnim Novinama* br 117/2004 i 16/2005

| metal | NDK [$w/mg\ kg^{-1}$] (NN 117/2004) | NDK [$w/mg\ kg^{-1}$] (NN 16/2005) |
|-------|--|---|
| Cd | 1,0 $mg\ kg^{-1}$ | 1,0 $mg\ kg^{-1}$ |
| Pb | 1,0 $mg\ kg^{-1}$ | 1,5 $mg\ kg^{-1}$ |
| Zn | 1,1 $g\ kg^{-1}$ | nema ograničenja |
| Cu | nema ograničenja | nema ograničenja |
| Cr | 1,0 $mg\ kg^{-1}$ | nema ograničenja |
| Ni | 2,5 $mg\ kg^{-1}$ | nema ograničenja |

U tablici 12 iznesene su vrijednosti NDK metala u školjkašima prema pravilniku o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani. U *Narodnim Novinama* br. 16/2005 NDK za Pb je povećana s 1,0 $mg\ kg^{-1}$ na 1,5 $mg\ kg^{-1}$ uzorka, a za Zn, Cr i Ni više nema vrijednosti NDK. Posljednje vrijednosti u skladu su s Uredbom Komisije Europske Zajednice br. 1881/2006 od 19. prosinca 2006. o utvrđivanju najvećih dopuštenih količina određenih kontaminanata u hrani.

Analiza rezultata prostorne raspodjele metala u tragovima pokazuje da su najviše prosječne vrijednosti (tablica 11) masenog udjela Cd izmjerene u uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sobra (slika 12, tablica 1). U istim je uzorcima zabilježena i najviša vrijednost masenog udjela Zn i Cu te dosta visoke vrijednosti masenog udjela Pb. Visoke vrijednosti masenih udjela navedenih metala posljedica su položaja kontrolne točke Sobra koja se nalazi izvan Malostonskog zaljeva u priobalnom području otoka Mljeta u kojem je intenzivan pomorski promet. Izmjerene vrijednosti masenih udjela Cd i Zn u uzorcima svih kontrolnih točaka niže su od NDK istih metala u hrani (tablica 12).

Najviše prosječne vrijednosti masenog udjela Pb izmjerene su u uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid. Visoka je prosječna vrijednost masenog udjela Pb zabilježena na kontrolnim točkama Bistrina i Sobra, a najviša vrijednost masenog udjela Pb zabilježena je u uzorku sakupljenom na kontrolnoj točki Mali Ston (0,4325 $mg\ kg^{-1}$). Kontrolna točka Sutvid je pod izraženim utjecajem rijeke Neretve. Dotok rijekom razlog je povećane koncentracije

biološki dostupnog Pb na istoj kontrolnoj točki te povećane bioakumulacije ovog metala u uzorcima dagnji. Kontrolne točke Bistrina i Mali Ston su uvučene najdublje u kopno Malostonskog zaljeva. Povišeni maseni udjeli Pb u uzorcima sakupljenim na ovim postajama najvjerojatnije su posljedica cestovnog prometa koji je u ovom području najintenzivniji. Sve su izmjerene vrijednosti masenog udjela Pb niže od NDK istih metala za školjkaše (tablica 12).

Najviše prosječne vrijednosti masenog udjela Cr izmjerene u uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Bistrina. Visoka prosječna vrijednost masenog udjela Cr zabilježena je u uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid. Riječni doprinos jedan je od važnijih načina prijenosa Cr u morski okoliš pa je blizina ušća rijeke Neretve razlog povišene prosječne vrijednosti masenih udjela Cr u uzorcima sakupljenim na kontrolnoj točki Sutvid. Sediment u poluzatvorenim područjima izvor je metala u tragovima. Kontrolna točka Bistrina je izrazito uvučena u kopno. Morska strujanja su slabija, kao i utjecaj vjetrova i valova pa je raznošenje suspendiranih čestica smanjeno što je razlog povećane koncentracije biološki dostupnog Cr na istoj kontrolnoj točki. Sve su izmjerene vrijednosti masenog udjela Cr niže od NDK istih metala za školjkaše (tablica 12).

Najviše vrijednosti masenog udjela Ni izmjerene su u uzorcima sakupljenim na kontrolnim točkama Brijesta ($0,7542 \text{ mg kg}^{-1}$) i Sutvid ($0,5507 \text{ mg kg}^{-1}$) što je izravna posljedica položaja ovih postaja u vanjskom dijelu zaljeva koji je pod izraženijim utjecajem rijeke Neretve. Prosječne vrijednosti masenog udjela Ni prema postajama kreću se u rasponu od $0,235\text{--}0,293 \text{ mg kg}^{-1}$ mokre mase što je znatno ispod NDK od $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ originalnog uzorka.

5.3. Korelacija sadržaja metala u tragovima s pozitivnim ishodom biološkog testa na DSP toksine u tkivima dagnji

Biološki test na miševima *in vivo* bio je dio programa istraživanja toksičnosti školjkaša. Miševima mase 20 g injektira se 1 mL acetonskog ekstrakta školjkaša te se životinje prate 24 sata. Ukoliko uginu u periodu od 24 sata, biološki test je pozitivan. Rezultati bioloških testova koji se provode na miševima ovise o stresu kojem su životinje bile izložene, kao i o spolu, starosti i masi životinje. Rezultati dobiveni biološkim testom na miševe nisu reproducibilni. Ovaj test daje samo kvalitativne rezultate za DSP i druge lipofilne

toksine. Nije pogodan za kvantitativne analize te se ne može koristiti za praćenje usklađenosti pozitivnog rezultata testa s najvećim količinama toksina.

U literaturi se mogu pronaći podaci da se metodom ekstrakcije iz uzorka ne može izdvojiti dovoljno ključnih toksina (jesotoksina). U prisutnosti određenih komponenti kao npr. cinka ili slobodnih masnih kiselina, biološki testovi koji se provode na miševima mogu pokazivati netočne pozitivne rezultate [104, 105, 106].

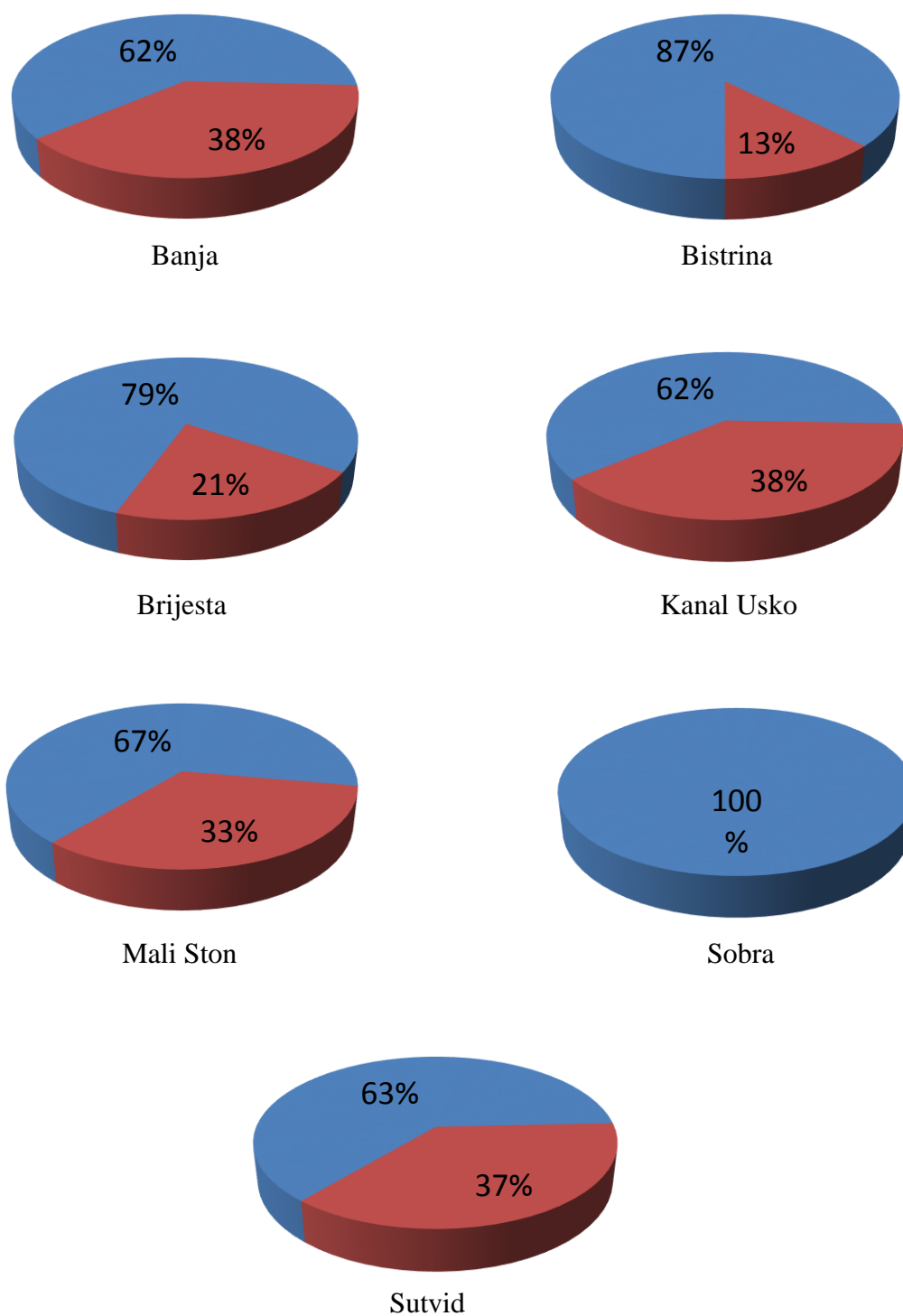
Dosadašnjim je istraživanjima pokazano da DSP+ uzorci sadrže povećane količine određenih metala osobito cinka, bakra i kadmija [107]. Uz visoke koncentracije cinka u uzorcima čak i uz uspješnost ekstrakcijskog postupka od 70 % može se dobiti ekstrakt s najmanje 1200 ppm Zn, a ista količina Zn prema Cacho [108] dovoljna je da miš uigne za pola sata.

Usporedbom izmjerenih vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u uzorcima dagnji s ishodima biološkog testa na prisutnost DSP toksina u istim uzorcima može se ustanoviti pozitivna korelacija između vrijednosti masenih udjela Zn i Cu s pozitivnim ishodom biološkog testa na DSP toksine što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima. U ovom je radu ustanovljena i pozitivna korelacija između vrijednosti masenog udjela nikla s pozitivnim ishodom biološkog testa na DSP toksine. U većem broju analiziranih uzoraka sakupljenih na svim kontrolnim točkama izmjerene su povišene vrijednosti masenih udjela Zn, Cu i Ni u usporedbi s prosječnom vrijednosti masenih udjela istih metala u DSP– uzorcima (slike 101-103).

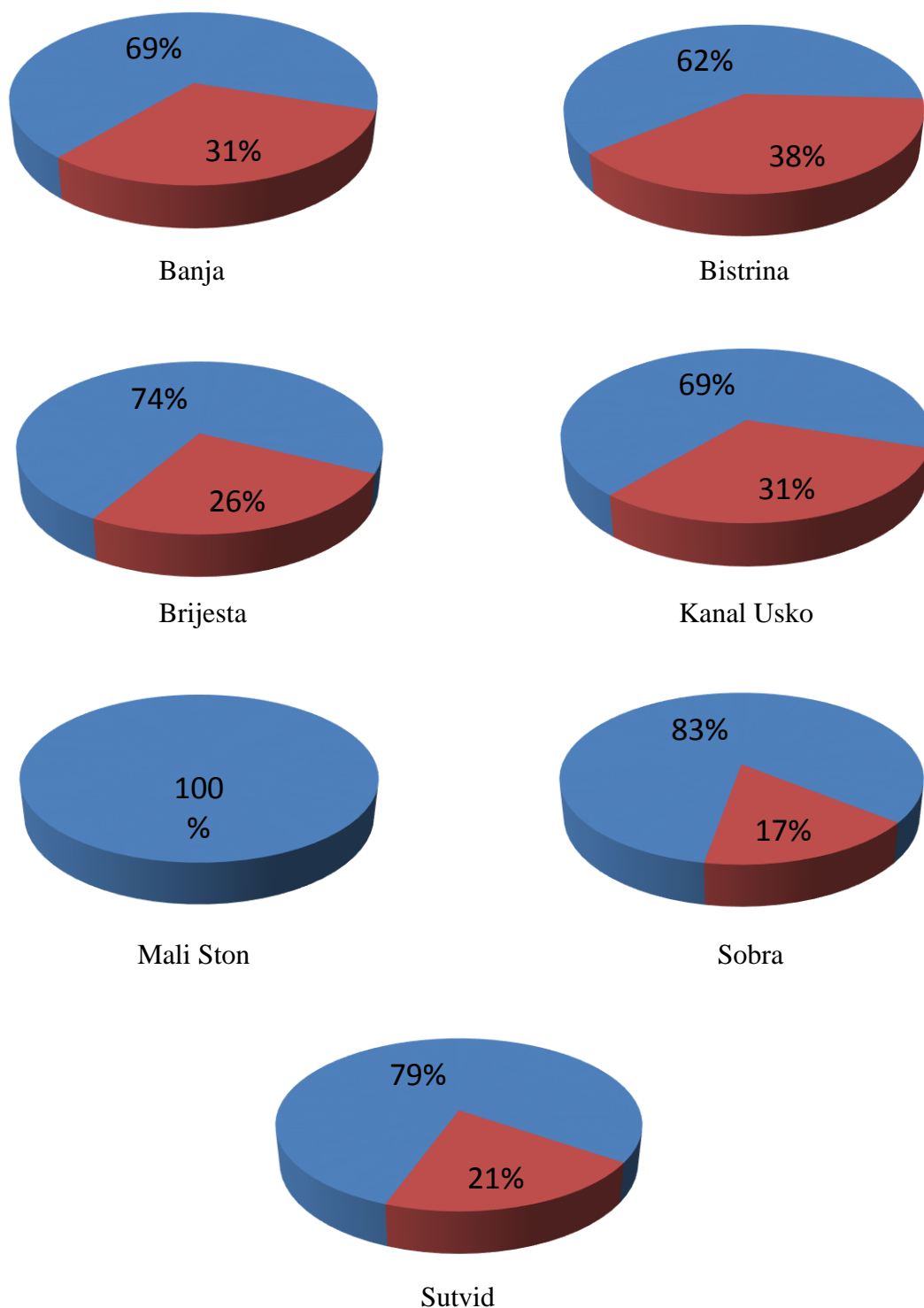
Istovremeno povećanje masenih udjela Zn, Cu i Ni u DSP+ uzorcima moguće je objasniti stvaranjem kompleksa navedenih metala s molekulama toksina. Navedeni metali duže se zadržavaju u organizmu školjkaša zbog veze s molekulama toksina, lakše se akumuliraju, a sporije eliminiraju iz organizma.

Povišene vrijednosti masenog udjela Cd u značajnom broju uzoraka izmjerene su na tri kontrolne točke: Mali Ston (83% uzoraka), Brijesta (75 % uzoraka) i Uvala Sobra (100 % uzoraka) (Slika 104).

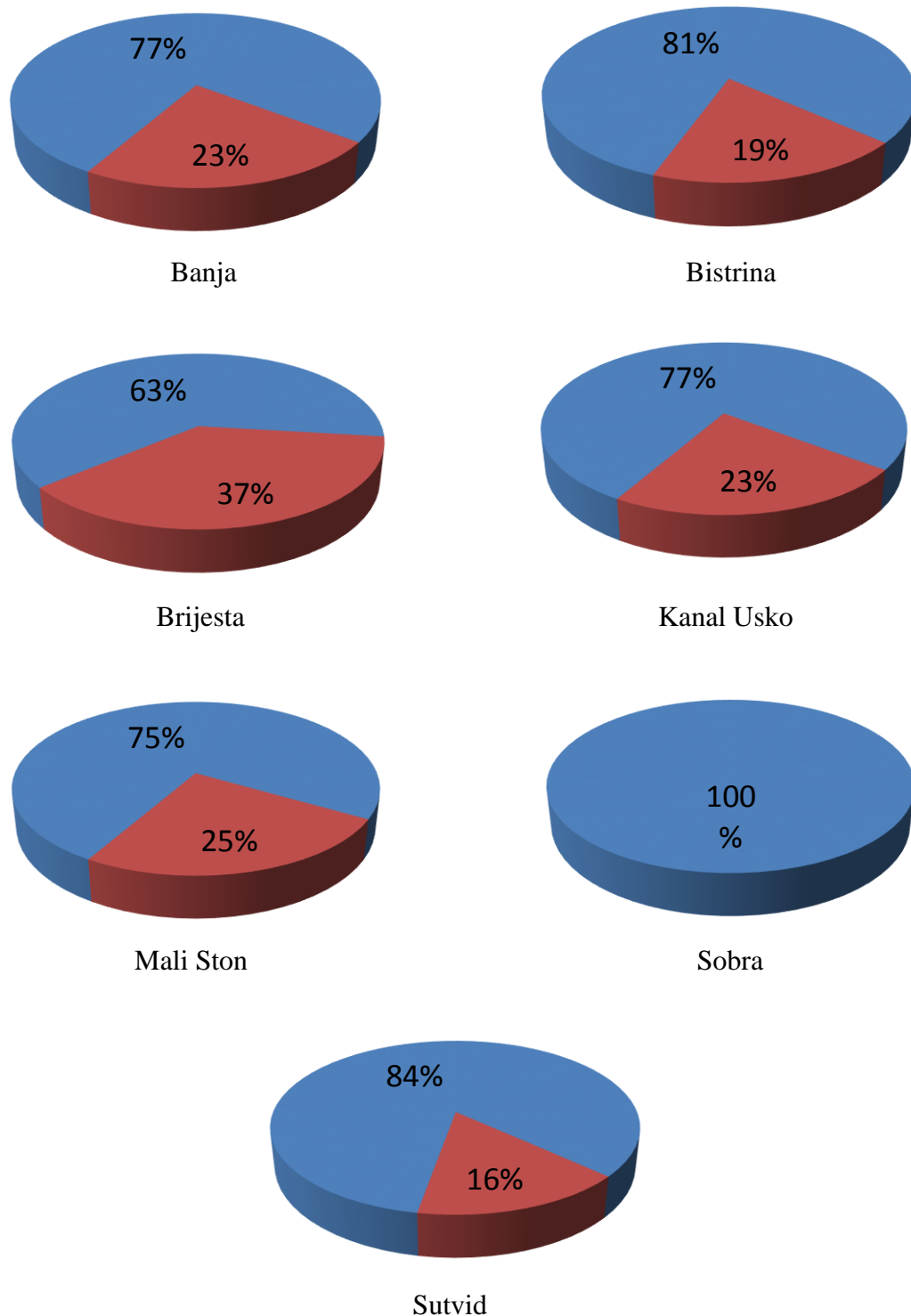
Između vrijednosti masenih udjela Pb i Cr u DSP+ i DSP– uzorcima ustanovljena je negativna korelacija. U velikom broju analiziranih uzoraka izmjerena je niža vrijednost masenih udjela navedenih metala od prosječne vrijednosti masenih udjela istih metala u DSP– uzorcima (slike 106 i 107).



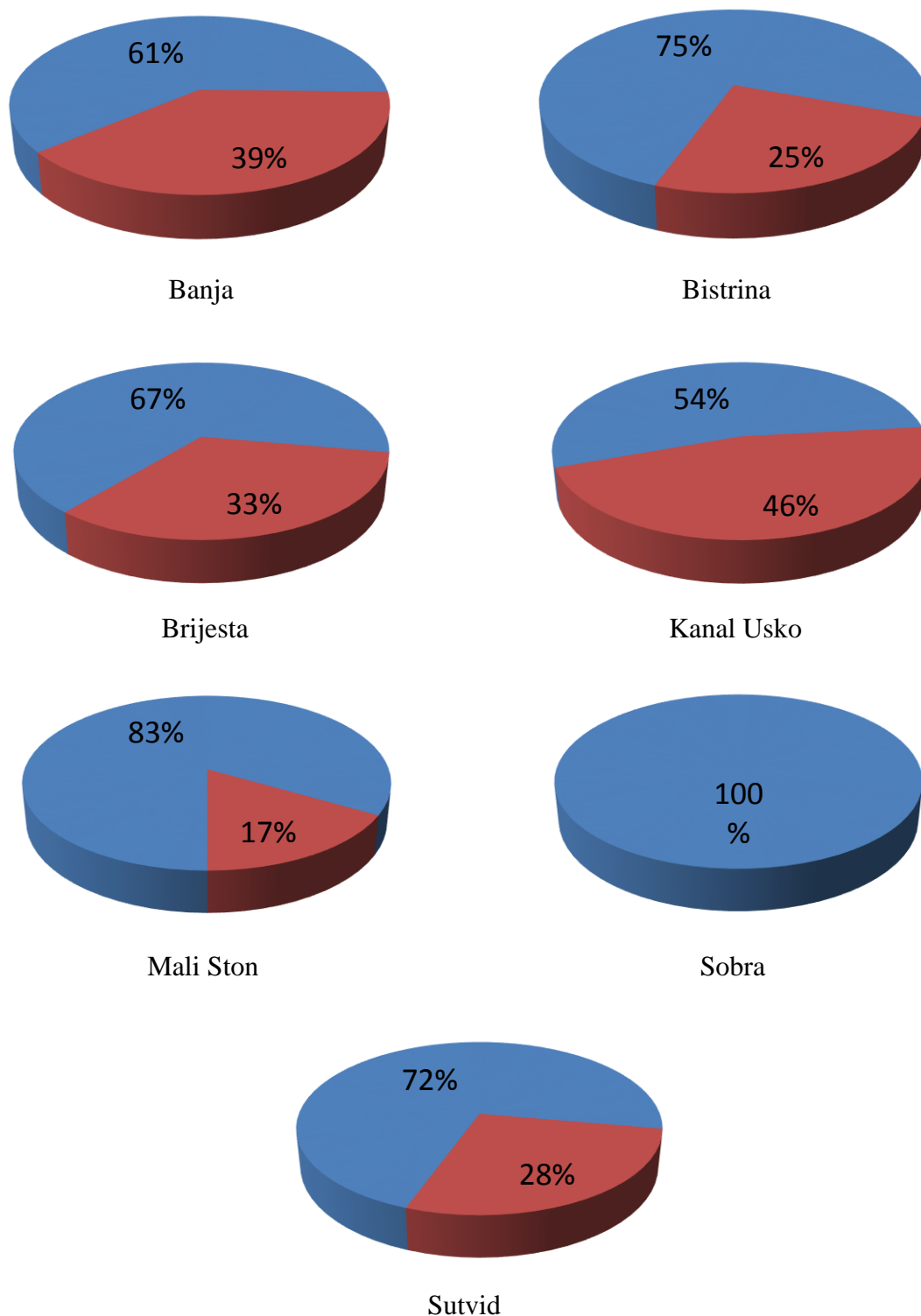
Slika 101. Prikaz brojčanog odnosa DSP+ uzoraka s višim (■) i nižim (■) vrijednostima masenih udjela Zn od srednje vrijednosti masenih udjela Zn u DSP– uzorcima na kontrolnim točkama



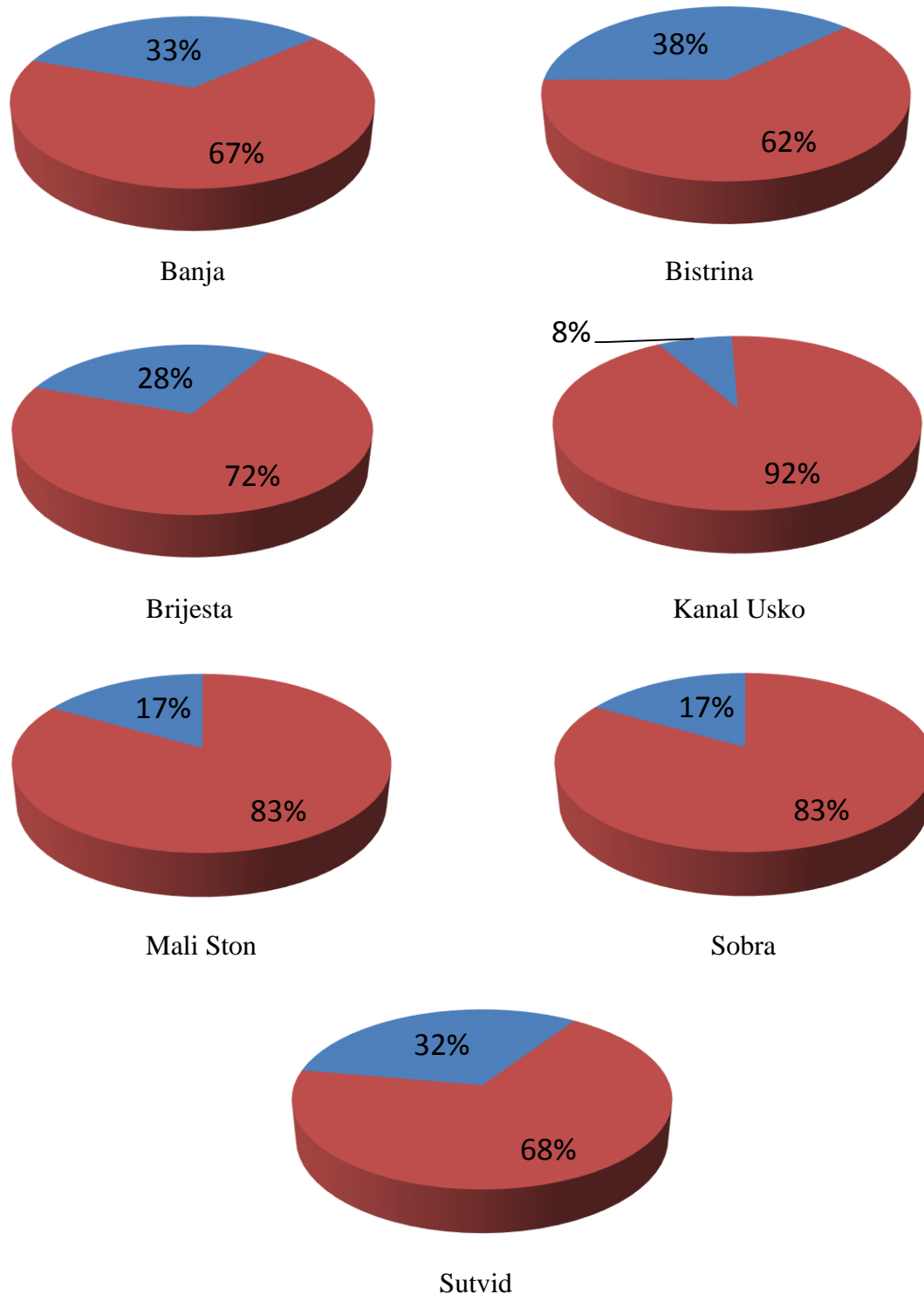
Slika 102. Prikaz brojčanog odnosa DSP+ uzoraka s višim (■) i nižim (■) vrijednostima masenih udjela Cu od srednje vrijednosti masenih udjela Cu u DSP– uzorcima na kontrolnim točkama



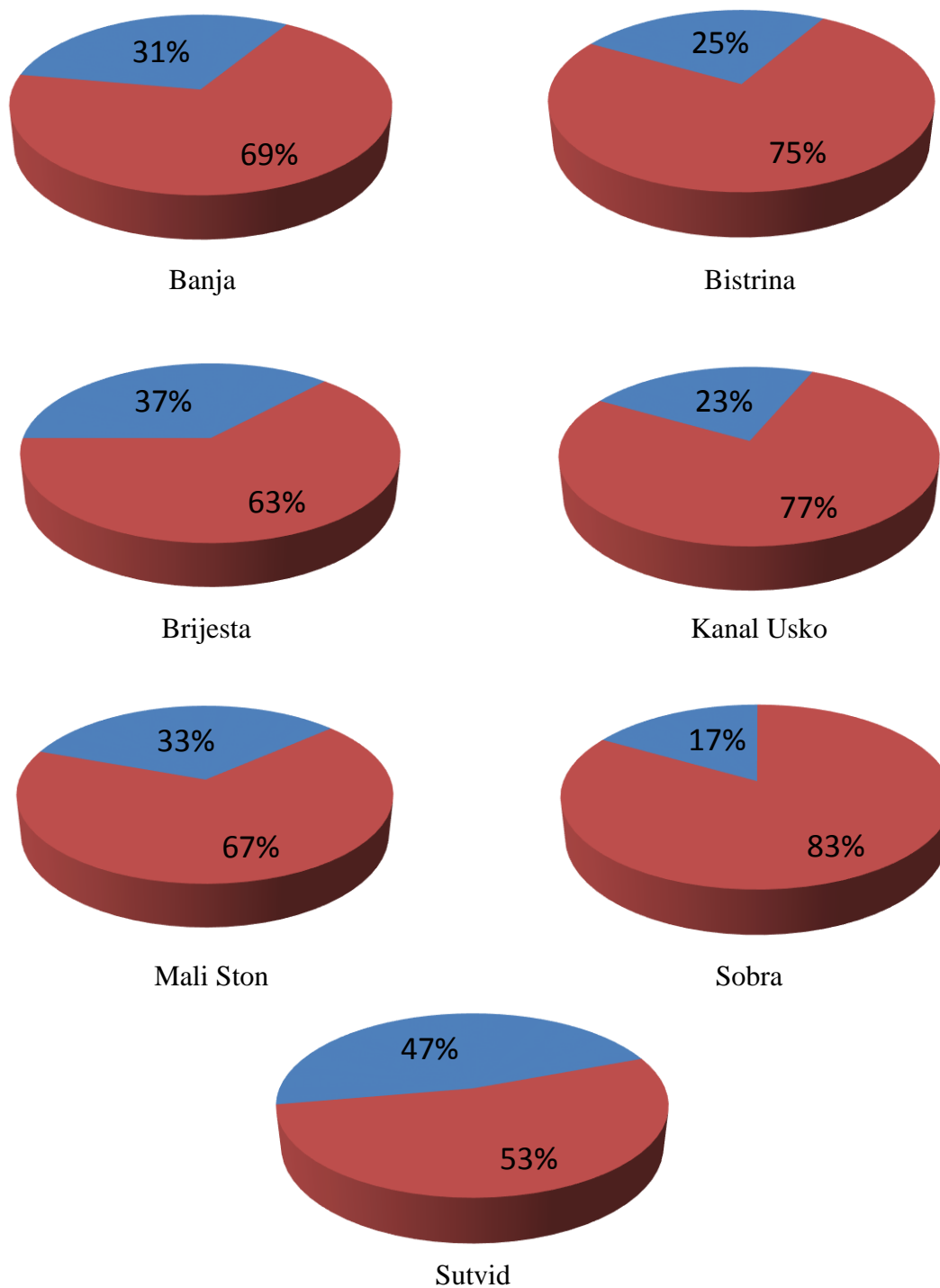
Slika 103. Prikaz brojčanog odnosa DSP+ uzoraka s višim (■) i nižim (■) vrijednostima masenih udjela Ni od srednje vrijednosti masenih udjela Ni u DSP– uzorcima na kontrolnim točkama



Slika 104. Prikaz brojčanog odnosa DSP+ uzoraka s višim (■) i nižim (■) vrijednostima masenih udjela Cd od srednje vrijednosti masenih udjela Cd u DSP– uzorcima na kontrolnim točkama



Slika 105. Prikaz brojčanog odnosa DSP+ uzoraka s višim (■) i nižim (■) vrijednostima masenih udjela Pb od srednje vrijednosti masenih udjela Pb u DSP– uzorcima na kontrolnim točkama



Slika 106. Prikaz brojčanog odnosa DSP+ uzoraka s višim (■) i nižim (■) vrijednostima masenih udjela Cr od srednje vrijednosti masenih udjela Cr u DSP– uzorcima na kontrolnim točkama

§ 6. ZAKLJUČCI

Analizom masenih udjela Cd, Pb, Zn, Cu, Cr i Ni u ukupnom mekom tkivu dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) iz Malostonskog zaljeva u razdoblju DSP toksičnosti došlo se do sljedećih zaključaka:

- Rasponi masenih udjela dobiveni za analizirane metale podudaraju se s vrijednostima zabilježenim u uzorcima dagnji iz umjereno onečišćenih obalnih morskih područja.
- Jestivi dio školjkaša (ukupno meko tkivo) ne sadrži visoke masene udjele analiziranih metala u tragovima. Izmjerene vrijednosti masenih udjela analiziranih metala u tragovima niže su od zakonom propisanih maksimalnih vrijednosti.
- Izmjereni maseni udjeli Cd, Zn, Cu, Cr i Ni u ukupnom mekom tkivu dagnji najveći su u zimskom, a manji u ljetnom razdoblju. Vrijednosti masenog udjela Pb ne pokazuju sezonski trend opadanja.
- Visoke vrijednosti masenih udjela Cd, Pb, Zn i Cu izmjerene su u uzorcima sakupljenim na kontrolnim točkama koje su najviše izložene antropogenom unosu navedenih metala u morski okoliš (cestovni i pomorski promet).
- Visoke vrijednosti masenih udjela Cr i Ni izmjerene su u uzorcima sakupljenim na kontrolnim točkama koje su pod najvećim utjecajem dotoka rijeke Neretve što ukazuje na način prijenosa istih metala u morski okoliš.
- U DSP+ uzorcima povećane su količine Zn, Cu, Ni i Cd u odnosu na količine istih metala u DSP– uzorcima. Navedeni metali vjerojatno stvaraju komplekse s molekulama toksina što uzrokuje dulje vrijeme njihova zadržavanja u organizmu školjkaša.

§ 6. Zaključci

- U DSP+ uzorcima smanjene su količine Pb i Cr u odnosu na količine istih metala u DSP– uzorcima.

§ 7. POPIS KRATICA

| | |
|--------------------|--|
| ASP | amnezijsko trovanje školjkašima |
| ATP | adenozin-trifosfat |
| DALK | delta aminolevulinska kiselina |
| DNA | deoksiribonukleinska kiselina |
| DSP | dijaretičko trovanje školjkašima |
| DSP+ uzorci | uzorci koji su pokazali pozitivan ishod biološkog testa na DSP toksine |
| DSP– uzorci | uzorci koji su pokazali negativan ishod biološkog testa na DSP toksine |
| DTX | dinofizistoksin |
| ET AAS | elektrotermička atomska apsorpcijska spektroskopija |
| GTF | faktor tolerancije glukoze |
| i.p. injekcija | intraperitonealna injekcija (u trbušnu šupljinu) |
| NIST | National Institute of Standards and Technology |
| NSP | neurotoksično trovanje školjkašima |
| OA | okadaična kiselina |
| [PEP] karboksilaza | fosfoenolpiruvatna karboksilaza |
| PTX | pektenotoksin |
| 7-epi-PTX-2SA | 7-epi-pektenotoksin-2-sekokiselina |
| PTX-2SA | pektenotoksin-2-sekokiselina |
| RNA | ribonukleinska kiselina |
| SAD | Sjedinjene Američke Države |
| SRM | standardni referentni materijal |
| YTX | jesotoksin |
| 45-OH-YTX | 45-hidroksijesotoksin |

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. S. M. Libes: *An introduction to marine biogeochemistry*, John Willey and Sons Inc., NY (1992)
2. D. Sutlović i sur.: *Toksikologija hrane*, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split (2011)
3. Z. Kljaković-Gašpić: *Raspodjela esencijalnih i neesencijalnih kovina u organima dagnje*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu (2003)
4. D. Martinčić, Z. Kwokal, M. Branica and M. Stoeppler, *Marine Chemistry* **22** (1987) 207-220
5. D. Martinčić, Z. Kwokal, Z. Peharec, D. Marguš and M. Branica, *Science of the Total Environment* **119** (1992) 211-230
6. I. Ujević: *Utjecaj suspendirane tvari u moru na akumulaciju kovina u tragovima u sedimentu Kaštelanskog zaljeva*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu (2002)
7. CIESM: Metal and radionuclides bioaccumulation in marine organisms. *CIESM Workshop Monographs CIESM, Monaco* (2002) 128
8. D. Cossa, *Oceanologica Acta* **12** (1989) 417-432
9. D. J. H. Phillips, *Mar. Pollut. Bull.* **31** (1995) 193-200
10. M. H. Depledge, J. M. Weeks, P. Bierregaard: *Heavy metals*. In: *Handbook of Ecotoxicology*. Blackwell Science, Oxford (1998) 543-569
11. R. B. Clark, C. Frid, M. Attrill: *Marine pollution* 4th edit. Oxford University Press, Oxford (1997) 61-79
12. M. Matic: *Ugradnja kovina u tragovima u školjkašu Mytilus galloprovincialis L. i zajednici bentoskih algi*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu (2007)
13. W. Stumm, J. J. Morgan: *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters*. John Willey and Sons Inc., NY (1996)
14. J. Spunar-Postružnik: *Procjena unosa toksičnih metala namirnicama u općoj populaciji Republike Hrvatske*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu (1993)
15. E Rue and K. Burland, *Marine Chemistry* **76** (2001) 581-586
16. J. O. Nriagu, J. B. Sprague: *Cadmium in the aquatic environment*. Wiley Interscience, NY (1987) 272

17. Z. Kljaković-Gašpić: *Raspodjela kadmija i olova u osliću, Merluccius merluccius (Linnaeus, 1758), trlji blatarici, Mollus barbarus (Linnaeus, 1758) i arbunu, Pagellus erythrinus (Linnaeus, 1758) iz Jadranskog mora*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu (1999)
18. L. Jeftić, M. Bernhard, A. Demetropoulous, F. Fernex, G. P. Gabrielides, F. Gašparović, D. Orhon and J. Saliba, *UNEP Regional Sea Reports and Studies* **132** (1989) 166
19. UNEP, *MAP Technical Report Series* **100** (1996) 142
20. Z. Kljaković-Gašpić, D. Bogner and I. Ujević, *Environ Goal* **58** (2009) 751-760
21. I. Ujević, Z. Kljaković-Gašpić and D. Bogner, *Acta Adriatica* **51** (2010) 79-88
22. GESAMP, *UNEP Regional Seas Reports and Studies* **56** (1985)
23. F. Fernex and C. Mignon, *Mar. Pollut. Bull.* **28** (1994) 727-734
24. R. Chester, M. Nimmo and P. A. Corcoron, *Marine Chemistry* **58** (1997) 293-312
25. R. A. Duce, P. S. Liss and J. T. Merrill, *Global Biochem. Cycl.* **5** (1991) 193-259
26. H. Tsubota, S. Nakamura, K. Shitashima: *Trace metals in the Borth Pacific – recent development of clean techniques and their applicationa to the ocean chemistry*. In: *Deep ocean circulation, physical and chemical aspects* (ed. T Teramoto), Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam (1993) 169-184
27. D. Martinčić, Z. Kwokal and M. Branica, *Sci. Total Environ.* **95** (1990) 105-115
28. I. Ujević, D. Bogner and A. Barić, Trace metal accumulation in the sediment of the submarine cave Dragon ear (Soline Bay, Croatia). Paper presented at the 35 Congres de la Commision Internationale pour l' exploration Scientifique de la Mer Mediterraneae, Dubrovnik, Croatia (2008) 2-6
29. I. Ujević, D. Bogner. T. Zvonarić and A. Barić, *Fresen Environ. Bull.* **7** (1998) 701-708
30. R. Eisler, *U. S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service Report* **26** (1993)
31. C. D. Geisler and D. Schmidt, *DT. Hydrogr. Z.* **44** (1991) 185-196
32. A. G. Lewis: *Copper in water and aquatic environments*. International Copper Association LTD, NY (1995)
33. M. Sadiq, *Toxic metal chemistry in marine environments, Chapter 7: Copper in marine environments*, Marcel Dekker Inc, (1999) 198-229
34. M. Gempel and G. Nikel, *Polish J. Of Environ.* **15** (2006) 375-382
35. P. Szefer: *Metals, metalloids and radionuclides in the Baltic Sea ecosystem, Volume 5 Trace metals and other contaminants in the environment*, Elsevier Science B. V. (2002)

36. E. Marian: *Metals and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, VCH, Weinheim, Germany (1991) 1299-1308
37. L. J. Casarett, J. Doull: *Casarett & Doull's Toxicology: The basic science of poisons. 6th edition* (2001) 812-848
38. D. J. H. Phillips, P. S. Rainbow: *Biomonitoring of trace aquatic contaminants*, Elsevier Science Publishers LTD (1993)
39. Z. Duraković i sur.: *Klinička toksikologija*, Grafos, Zagreb (2000) 168-197
40. D. Sutlović i sur.: *Osnove forenzične toksikologije*, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split (2011) 469-480
41. P. S. Rainbow: *Heavy metal levels in marine invertebrates*. In: *Heavy metals in marine environment* (ed. R. W. Furness and P. S. Rainbow) Boca Raton, CRC Press (1990) 67-79
42. P. M. Chapman, H. E. Allen and M. N. Z'Graggen, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 448-452
43. G. M. Rand, S. R. Petrocelli: *Fundamentals of aquatic technology. Methods and applications*, Hemisphere, New York (1985) 375-415
44. P. S. Rainbow, *Marine Pollution Bulletin* **31** (1995) 55-59
45. P. S. Rainbow, R. Dallinger: *Metal uptake, regulation and excretion in freshwater invertebrates*, In: *Ecotoxicology of metals in invertebrates* (ed. R. Dallinger and P. S. Rainbow) Boca Raton, Lewis Publishers (1993) 119-131
46. K. W. Burland: *Trace elements in sea water*, In: *Chemical Oceanography, vol 8* (ed. J. P. Riley and R. Chester) London, Academic Press (1983) 157-220
47. C. M. G. Van den Berg, *Marine Chemistry* **14** (1984) 201-212
48. D. J. H. Phillips and P. S. Rainbow, *J. Mar. Biol. Ass. UK* **77** (1997) 195-210
49. R. Eisler: *Trace metal concentrations in marine organisms*, New York, Pergamon Press (1981)
50. M. E. Conti and G. Cecchetti, *Environmental Research* **93** (2003) 99-112
51. B. S. Miller, *Water Science and Technology* **39** (1999) 233-240
52. D. J. H. Phillips, P. S. Rainbow: *Biomonitoring of trace aquatic contaminants*, Elsevier Science Publishers LTD (1993)
53. F. Grubišić: *Ribe, rakovi i školjke Jadrana*, Naprijed, Zagreb (1990)

54. E. Gosling: *Bivalve molluscs biology, ecology and culture*, Fishing News Books, a division of Blackwell Publishing (2003) 1-8, 87
55. T. Bogdanović, I. Ujević, M. Sedak, E. Listeš, V. Šimat, S. Petričević and V. Poljak, *Food Chemistry* **146** (2014) 197-203
56. S. Herceg Romanić, Z. Kljaković-Gašpić, D. Klinčić and I. Ujević, *Chemosphere* **114** (2014) 69-75
57. Z. Kljaković-Gašpić, N. Odžak, I. Ujević, T. Zvonarić, M. Horvat and A. Barić, *Fresenius Environmental Bulletin* **15** (2006) 1041-1048
58. Z. Kljaković-Gašpić, N. Odžak, I. Ujević, T. Zvonarić, M. Horvat and A. Barić, *Science of Total Environment* **368** (2006) 199-209
59. I. Ujević, R. Roje, Ž. Ninčević-Gladan and I. Marasović, *Food Control* **25** (2012) 285-291
60. N. Odžak: *Eksperimentalno praćenje ugradnje kadmija i olova iz vode u dagnje (Mytilus galloprovincialis, Lmk)*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu (1991)
61. D. Martinčić, H. W. Nurnberg and M. Branica, *Science of the Total Environment* **60** (1987) 121-142
62. N. Odžak, D. Martinčić and M. Branica, *Marine Chemistry* **46** (1994) 119-131
63. K. J. M. Kramer: *Biomonitoring of coastal waters and estuaries*, Boca Raton, FL, CRC Press (1994)
64. F. Regoli and E. Orlando, *Marine Pollution Bulletin* **28** (1994) 592-600
65. F. Regoli and E. Orlando, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **27** (1994) 36-43
66. C. M. G. Van der Berg: *Organic complexation of metals in sea water*, In: ed (A. Gianguzza, E. Pelizzetti, S. Semmartanno) *Chemical Processes in Marine Environments* Springer Verlag (2000) 189-200
67. FAO: *Marine biotoxin*. FAO Food and Nutrition Paper (2004)
68. D. S. Bhakuni, D. S. Rawat: *Bioactive Marine Natural Products*, Springer (2005) 151-185
69. R. Roje-Busatto and I. Ujević, *Toxicon* **79** (2014) 28-36
70. I. Ujević, Ž. Ninčević-Gladan, R. Roje, S. Skejić, J. Arapov and I. Marasović, *Molecules* **15** (2010) 6835-6849

71. M. E. Van Apeldoorn: *Diarrhoeic shellfish poisoning: A review*, RIVM/CSR Report 05722A00 (1998)
72. G. M. Hallegraeff, D. M. Anderson, A. D. Cambella: *Manual on harmful marine microalgae*, IOC Manuals and Guides 33 UNESCO (1995)
73. R. Draisci, L. Lucentini, L. Giannetti, P. Boria and R. Poletti, *Toxicon* **34** (1996) 7-16
74. H. P. Van Egmond, T. Aune, P. Lassus, G. Speijers and M. Waldock, *J. Nat. Toxins* **2** (1993) 41-83
75. K. J. James, A. G. Bishop, B. M. Healy, C. Roden, I. R. Sherlock, M. Twohig, R. Draisci, L. Giannetti and L. Lucentini, *Toxicon* **37** (1999) 343-357
76. J. L. C. Wright, *Food Research International* **28** (1995) 347-358
77. T. Yasumoto, T. Igarashi, M. Satake: *Chemistry of phycotoxins- Structural elucidation*. In: eds. W. J. De Koe, R. A. Samson, H. P. Van Egmond, J. Gilbert, M. Sabino *Mycotoxins and Phycotoxins in perspective at the turn of the millenium* (2001) 465-474
78. T. Suzuki, L. Mackenzie, D. Stirling and J. Adamson, *Toxicon* **39** (2001) 507-514
79. P. Ciminiello, E. Fattorusso, M. Forino, S. Magno, R. Poletti and R. Viviani, *Toxicon* **37** (1999) 689-693
80. A. Tubaro, L. Sidari, R. Della Rogia, T. Yasumoto: *Occurrence of yessotoxin-like toxins in phytoplankton and mussels from northern Adriatic Sea*. In: ed B. Regnera, J. Blanco, M. Fernandez, T. Wyatt: *Harmful algae*, Proceedings of the VIII International Conference on Harmful Algae (1998) 470-472
81. P. Ciminiello, E. Fattorusso, M. Forino, S. Magno, R. Poletti and R. Viviani, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 8897-8900
82. Plan praćenja kvalitete mora i školjkaša na područjima uzgoja, izlova i ponovnog polaganja školjkaša. *Narodne Novine* **1117/04** (2004)
83. D. A. Skoog, F. J. Holler: *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb (1999)
84. F. Regoli, *Arc. Environ. Contam. Toxicol.* **34** (1998) 48,63
85. D. Ivanković, J. Pavičić, M. Erk, M. Filipović-Marijić and B. Raspor, *Mar. Pollut. Bull.* **50** (2005) 1303-1313
86. D. Fattorini, A. Notti, R. Di Mento, A. M. Cicero, M. Gabellini, A. Russo and F. Regoli, *Chemosphere* **71** (2008)

87. G. Kušpilić: *Antropogenic inputs, ecological state and impacts on biodiversity in the marine environment*, UNDP/GEF and Ministry of Environmental Protection, Physical planning and Construction, Republic of Croatia (2005) 42
88. Z. Kljaković-Gašpić, I. Ujević, T. Zvonarić and A. Barić, *Acta Adriatica* **48** (2007) 74-87
89. Z. Kljaković-Gašpić, I. Ujević and A. Barić, *Fresenius Environmental Bulletin* **11** (2002) 620-625
90. V. Oreščanin, I. Lovrenčić, L. Mikelić, D. Barišić, Z. Matasin, S. Lulić and D. Pezelj, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Section B: Beam Interactions Matter. Atoms* **245** (2006) 495-500
91. J. Scancar, T. Zuliani, T. Turk and R. Milačić, *Environ. Monit. Assess.* **127** (2007) 271-282
92. V. A. Catsiki and H. Florou, *J. Environ. Radioact.* **86** (2005) 31-44
93. L. Giusti and H. Zhang, *Environ. Geochem. Health* **24** (2002) 47-65
94. D. Joksimović, I. Tomić, A. R. Stanković, M. Jović and S. Stanković, *Food Chemistry* **127** (2011) 632-637
95. M. J. Babianno and L. M. Machado, *Mar. Pollut. Bull.* **34** (1997) 666-671
96. V. Besada, J. M. Andrade, F. Shultze and J. J. Gonzales, *Continental Shelf Research* **31** (2011) 457-465
97. A. Çullaj, P. Lazo and S. Duka, *MAP Technical Report Series, UNEP/MAP, Athens* **166** (2006)
98. V. A. Catsiki, I. Hatzianestis, E. Strogyloudi, O. Belou, M. Gogou, F. Rigas: *Distribution, of metals and organic contaminants in mussels from Thermaikos gulf*. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Environmental Science and Technology*, Ermoupolis, Syros Island, Greece (2001) 106-113
99. P. Wright and C. F. Mason, *Sci Tot. Environ.* **226** (1999) 139-1556
100. N. Odžak, T. Zvonarić, Z. Klaković-Gašpić and A. Barić, *Fresenius Environmental Bulletin* **10** (2001) 37-41
101. M. E. Chase, S. H. Jones, P. Hennigar, J. Sowles, G. C. H. Harding, K. Freeman, P. G. Wells, C. Krahforst, K. Coombs, R. Crawford, J. Pederson and D. Taylor, *Mar. Pollut. Bull.* **42** (2001) 491-505
102. A. Munoz-Barboza, E. A. Gutierrez-Galindo and G. Flores-Munoz, *Marine Environmental Research* **49** (2000) 123-144

103. D. Martinčić, M Stoeppler and M. Branica, *Science of the Total Environment* **60** (1987) 143-172
104. J. F. Lawrence, R. K. Chadha, W. M. Ratnayake and J. F. Truelove, *Natural Toxins* **2** (1994) 318-321
105. A. W. McCulloch, R. K Boyd, A. S. De Freitas, R. A. Foxall, W. D. Jamieson, M. V. Laycock, M. A. Quilliam, J. L. Wright, V. J. Boyko and J. W. McLaren, *Journal – Association of Official Analytical Chemists* **72** (1989) 384-386
106. T. Suzuki, R. Yoshizawa, T. Kawamura and M. Yamasaki, *Lipids* **31** (1996) 641-645
107. C. Vale, C. Cortesao: *Zinc, copper and cadmium in the oyster Crassostrea angulata from the Sado estuary (Portugal)*, In: M. Astruc, J. N. Lester (Eds.) *Heavy metals in the hydrological cycle*, Selper Ltd, London (1998) 257-264
108. E. Cacho: *Interferencias de ciertos metales pesados en el bioensayo PSP*, In. J. Marino, J. Manero (Eds.) *III Reunion Iberica sobre fitoplancton toxico y biotoxinas*, (1993) 79-82
109. J. Petrlova, D. Potesil, R. Mikelova, O. Blastik, V. Adam, L. Trnkova, F. Jelen, R. Prusa, J. Kukacka and R. Kizek, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 5112-5119
110. A. Gerssen, I. E. Pol-Hofstad, M. Poelman, P. P. J. Mulder, H. J. Van den Top and J. De Boer, *Toxins* **2** (2010) 878-904
111. J. Bošnjir, J. Čolig: *Metali i polumetali u okolišu*, Zagreb, Zdravstveno veleučilište (2005)
112. http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/labmatters/instruments/aa/AAS_Instrument/AASInstruments.htm (10.06.2015.)

§ 9. ŽIVOTOPIS

Rodio sam se 28. travnja 1978. godine u Splitu. Osnovnu i srednju školu pohađao sam u Splitu. Studirao sam u Splitu na Fakultetu prirodoslovno-matematičkih znanosti i odgojnih područja, smjer profesor biologije i kemije. Diplomski rad obranio sam 2003. godine. Tijekom studija primio sam Rektorsku nagradu za najboljeg studenta. Kao vanjski suradnik na Zavodu za biologiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta radio sam od 2004. do 2009. godine na praktikumima iz kolegija: Biologija stanice, Fiziologija bilja, Kormofita te Ekologija bilja i geobotanika. Od 2009. godine zaposlen sam kao asistent na Zavodu za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Splitu na praktikumu iz kolegija Opća kemija I i II studijske grupe biologija-kemija, seminarima i praktikumu iz kolegija Osnove kemije I i II studijske grupe nutricionizam, praktikumu iz kolegija Opća kemija za studijsku grupu konzervacija-restauracija te praktikumu iz kolegija Organska kemija za studente smjera medicinska i laboratorijska dijagnostika. Iste godine upisao sam poslijediplomski studij prirodnih znanosti na sveučilištu u Zagrebu iz područja kemije, smjer anorganska i strukturna kemija.